

ÜBER PSEUDOHALOGENO-KOBALT-
CHELATKOMPLEXE UND
[2+3]-CYCLOADDITIONEN AM AZIDLIGANDEN

Timm Kemmerich

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551905_0046

ÜBER PSEUDOHALOGENO-KOBALT-CHELATKOMPLEXE

UND $[2+3]$ -CYCLOADDITIONEN AM AZIDLIGANDEN

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Timm Kemmerich

aus

Duisburg

1975



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. W. Beck
2. Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 1975

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
September 1971 bis März 1975 im Institut für
Anorganische Chemie der Universität München
unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Meinem Lehrer möchte ich an
dieser Stelle für sein Interesse, seine An-
regungen und seine Unterstützung danken.

Meinen Eltern,

meiner Frau

"There are more things in heaven and earth, ...,
Than are dreamt of in your philosophy."

W.Shakespeare, "Hamlet", Act I, Scene V (1623)

"Wie sehr der Mensch nach Wissenschaft verborgner Dinge ringt,
So bleibt ihm doch unzählig viel, davon er sagt: Mich dünkt."

F.v.Logau (1604-55)

"Mein Kind, es sind allhier die Dinge,
Gleichviel, ob große, ob geringe,
Im wesentlichen so verpackt,
Daß man sie nicht wie Nüsse knackt."

W.Busch, "Schein und Sein" (1909)

"Die Chemie ist ein Luder."

W.Hieber, Prof.Dr., (tradiert)

Im Text verwendete Abkürzungen

R = organischer Rest (Alkyl- oder Aryl)

Me = Methyl- = CH_3 -

Et = Äthyl- = C_2H_5 -

Prop = Propyl- = C_3H_7 -

L = Ligand

M = Metall

X = Anion

en = Äthylen-diamin = $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

pn = Propylen-diamin = $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

bu = Butylen-diamin = $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$

P = Triphenyl-phosphin = PPh_3

Fp = Schmelzpunkt (unkorrigiert)

Lsg. = Lösung

Äther = Diäthyl-äther = Et_2O

DMSO = Dimethyl-sulfoxid

PÄ = Petroläther

ADD = Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester

n-But = n-Butyl- = C_4H_9 -

Ph = Phenyl- = C_6H_5 -

Tos = Tosyl- = $\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2$ -

chel = Chelatligand

B = Base

py = Pyridin

RT = Raumtemperatur (ca. 25°C)

Lsgm. = Lösungsmittel

THF = Tetrahydro-furan

DMF = Dimethyl-formamid

Die für die Chelatliganden im Text verwendeten (üblichen) Abkürzungen sind in Abb.2 angegeben.

salan = Phenyl-salicyliden-imin

Abgeschätzte IR-Intensität:

st = stark, m = mittel, s = schwach, sch = Schulter, b = breit

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A <u>Einleitung</u>	1 - 2
Chelatkomplexe und ihre Bedeutung als Modell- verbindungen für biochemische Systeme	
B <u>Allgemeiner Teil</u>	2 - 99
Azido-kobalt-chelatkomplexe	2 - 82
1 Bildung der Komplexe	4 - 18
1.1 neutrale Oximkomplexe	4 - 12
1.2 anionische Oximkomplexe	12 - 14
1.3 Schiff-Basen-Komplexe	14 - 15
1.4 Spezielle Typen	15 - 18
2 Charakteristika dieser Verbindungen	18 - 25
2.1 Oximkomplexe	18 - 21
2.2 Schiffbasenkomplexe	21 - 22
2.3 andere Komplexe	22 - 25
3 cis- und trans-Effekt	29 - 36
3.1 NMR-spektroskopische Befunde	26 - 30
3.1.1 in Abhängigkeit von der trans-ständigen Base	26 - 29
3.1.2 in Abhängigkeit vom Chelatsystem (cis-Effekt)	29 - 30
3.2 Diskussion der IR-Spektren	30 - 36
3.2.1 in Abhängigkeit von der trans-ständigen Base (trans-Effekt)	31 - 34
3.2.2 in Abhängigkeit vom Chelatliganden (cis- Effekt)	34 - 36
4 Reaktionen am komplexgebundenen Azidliganden	36 - 82
4.1 Umsetzungen mit Alkinen	37 - 56
4.1.1 Beschreibung der Reaktionsprodukte	38 - 48
4.1.2 kinetische Verfolgung der Umsetzungen	48 - 53

4.1.2.1	in Abhängigkeit von der Base (trans-Effekt)	49 - 50
4.1.2.2	in Abhängigkeit vom Chelatsystem (cis-Effekt)	50 - 51
4.1.2.3	in Abhängigkeit vom eingesetzten Alkin	52 - 53
4.1.3	Überlegungen zum Mechanismus	53 - 54
4.1.4	Abspaltung der gebildeten Triazole	55 - 56
4.2	Umsetzungen mit Olefinen	57 - 59
4.2.1	Beschreibung der Reaktionsprodukte	57 - 58
4.2.2	kinetische Untersuchung	58 - 59
4.3	Umsetzungen mit Nitrilen	59 - 63
4.3.1	qualitativ festgestellte Reaktionsabstufung	60 - 61
4.3.2	Beschreibung der Reaktionsprodukte	61 - 63
4.4	Umsetzungen mit Isonitrilen	63 - 81
4.4.1	Umsetzungen mit Cyclohexyl-isonitril	64 - 66
4.4.2	Umsetzungen mit einigen Isonitrilen mit funktionellen Gruppen	67 - 77
4.4.2.1	Umsetzungen mit Bis-(isocyan-äthyl-)carbonat	67 - 69
4.4.2.2	Umsetzungen mit Hydroxy-alkyl-isonitrilen	69 - 75
4.4.2.3	Reaktionen mit Amino-isonitrilen	76 - 77
4.4.3	Diskussion des Reaktionsmechanismus	77 - 81
4.5	Umsetzungen mit Heterokumulenen	81 - 82
4.6	Umsetzungen mit Protonensäuren	82
II	Kobalt-chelatkomplexe mit Azidbrücken	83 - 88
1	neutrale Bis-(μ -azido-)komplexe	84 - 87
1.1	Darstellung und Beschreibung der erhaltenen Produkte	84 - 87
2	anionische Mono- μ -azido-komplexe	87 - 88
3	neutrale Mono- μ -azido-komplexe (Versuch zur Darstellung)	88
III	Isocyanato- und (Iso-) Thiocyanato-komplexe	89 - 91
1	Darstellung auf direktem Weg	89 - 90
2	Darstellung von Isocyanato-kobalt-chelatkomplexen durch Umsetzung von Azido-komplexen mit CO	90 - 91

IV	✓ Cyano-komplexe	91 - 94
	Bildung diverser monomerer Komplexe	92 - 93
	Bildung cyanidverbrückter Komplexe	93 - 94
V	Versuch zur Darstellung von Fulminato-komplexen	94
VI	Tricyano-methanido-komplexe	95 - 97
1	Darstellung durch Metathese	95 - 96
2	Diskussion der IR-Spektren	96 - 97
VII	Alkynyl-komplexe	97 - 99

C Praktischer Teil

a	Vorbemerkungen	100 - 102
1	Arbeitsmethodik	100
2	physikalische Messungen	100 - 101
3	Analysen	101
4	Ausgangsverbindungen	101
5	Ausbeuten	102
6	Gefahren	102
b	Darstellung der Verbindungen	102 - 158
I	Azido-kobalt-chelatkomplexe und Reaktionen am Azidliganden	102 - 147
1	Bildung der Azido-komplexe	102 - 122
1.1	Darstellung von Azido-cobaloximen mit verschiedenen Basen	102 - 107
1.1.1	direkte Darstellung	102 - 106
1.1.2	durch Basenaustausch	106 - 107
1.1.3	durch Anionenaustausch	107
1.2	Darstellung anionischer Oximkomplexe	107 - 111
1.2.1	$\text{Na}[(\text{N}_3)_2(\text{Co})] \cdot \text{EtOH}$	107
1.2.2	$\text{M}^+[(\text{N}_3)_2(\text{Co})]^-$	107 + 110
1.2.2.1	$\text{M} = \text{NEt}_4$	110
1.2.2.2	$\text{M} = \text{AsPh}_4$	110
1.2.2.3	$\text{M} = \text{PPh}_3\text{-t-But}$	110
1.2.3	$\text{NMe}_4[(\text{N}_3)_2(\text{Co})] \cdot 3 \text{EtOH}$	110 - 111

1.2.4	$H[(N_3)_2(Co)] \cdot 3 H_2O$	111
1.3	Darstellung von weiteren neutralen Oxim- komplexen	111 - 112
1.3.1	$N_3Co(PH)_2PPh_3$	111
1.3.2	$N_3Co(NH)_2PPh_3$	111
1.3.3	$N_3Co(GH)_2PPh_3 \cdot Et_2O$	112
1.4	Schiffbasen-komplexe	112 - 121
1.4.1	$N_3Co(ABen)$	112
1.4.2	$N_3Co(Salen)PPh_3$	112 + 116
1.4.3	$N_3Co(Salen)py$	116
1.4.3.1	auf direktem Weg	116
1.4.3.2	durch Basenaustausch	116
1.4.4	$N_3Co(sal)_2en \cdot DMSO$	117
1.4.5	$N_3Co(sal)_2pn$	117
1.4.6	$N_3Co(Salphen)PPh_3$	117 - 118
1.4.7	$N_3Co(Salphen)py$	118
1.4.7.1	auf direktem Weg	118
1.4.7.2	durch Austausch des Chelatliganden	118
1.4.8	$Na[(N_3)_2Co(Salphen)] \cdot H_2O$ und $N_3Co(Salphen)$	118 - 119
1.4.9	$N_3Co(o-HAen)PPh_3$	119
1.4.10	$N_3Co(BAE)PPh_3$	119
1.4.11	$N_3Co(BAE)py$	119 - 120
1.4.12	$[Co(BAE)(NH_3)_2]N_3 \cdot H_2O$	120
1.4.13	$(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$	120
1.4.14	$Cl_2Co[(DO)_2BF_2pn]$	120
1.4.15	$(N_3)_2Co[(DO)_2BF_2pn]$	121
1.4.16	$N_3Rh(Salen)py \cdot 7 H_2O$	121
1.5	spezielle Typen	121 - 122
1.5.1	$cis-N_3Co(acac)_2PPh_3$	121
1.5.2	$cis-N_3Co(\alpha, \beta)_2PPh_3$	122
1.5.3	$N_3Co(pyC) \cdot H_2O$	122
2	Triazolato-komplexe durch Cycloaddition mit Alkinen	123 - 129
2.1	Umsetzungen mit Acetylen-dicarbon säure-di- methylester	126
2.1.1	Reaktionsprodukte	126
2.1.2	kinetische Messungen	126

2.2	Cycloadditionen mit Propiolsäure-äthylester	126
2.3	Cycloadditionen mit anderen Alkinen	126 - 127
2.3.1	mit 1,4-Dichlorbutin-2	127
2.3.2	mit Propargyl-alkohol	127
2.3.3	mit Propargylbromid (1-Brom-propin-2)	127
2.3.4	mit Phenyl-acetylen und 1-Diäthyl-amino-propin-1	127
2.4	Substitutionsreaktionen mit C,H-aciden Alkinen	129 - 131
2.5	Abspaltung des koordinierten Triazols	131 - 132
2.5.1	mit konzentrierten Säuren	131
2.5.2	mit Acetylchlorid	131 - 132
3	Cycloadditionsreaktionen mit Olefinen	132
4	N-koordinierte Tetrazolate durch Cycloaddition mit Nitrilen	133 - 135
5	C-koordinierte Tetrazolate durch Umsetzung mit Isonitrilen	135 - 145
5.1	Reaktionen mit Cyclohexyl-isonitril	135 - 137
5.2	Reaktionen mit Isonitrilen, die funktionelle Gruppen tragen	135, 138 - 145
6	Umsetzungen mit Heterokumulenen	135
7	weitere Umsetzungen	146
7.1	mit CS ₂ unter Bestrahlung	146
7.2	mit O ₂ unter Bestrahlung	146
7.3	mit Säuren	146 - 147
7.3.1	mit HCl	146 - 147
7.3.2	mit HClO ₄	147
II	Kobalt-chelatkomplexe mit Azidbrücken	148 - 150
1	neutrale Verbindungen mit zwei Azidbrücken	148 - 149
1.1	Bis-[acetylacetonato-acetato-μ-azido-kobalt-(III)]	148
1.2	Tetrakis-(phenyl-salicyliden-iminato-)di-μ-azido-di-kobalt-(III)	148 - 149
1.2.1	Darstellung der Verbindung	148 - 149
1.2.2	Spaltung der Azidbrücken mit Pyridin	149
2	anionische Mono-μ-azido-komplexe	149 - 150
3	Versuch zur Darstellung neutraler Mono-μ-azido-komplexe	150

III	Isocyanato- und (Iso-) Thiocyanato-komplexe	150, 152, 153
1	Darstellung auf direktem Weg	150
2	Darstellung der Isocyanato-komplexe durch Umsetzung der Azido-komplexe mit CO	150
IV	Cyano-komplexe	151, 154, 155
V	Versuch zur Darstellung von Fulminato-komplexen	151
VI	Tricyano-methanido-komplexe	151, 155, 156
VII	Alkynyl-komplexe	151, 156, 157
1	Phenyl-äthynyl-triphenyl-phosphin-cobaloxim	151, 156 - 158
1.1	Umsetzung des Chloro-komplexes mit der Grignard-verbindung	151 + 157
1.2	Umsetzung des Chloro-komplexes mit Natrium-phenyl-acetylid	157
2	Umsetzungen mit 1,4-Dichlor-butan-2	157
3	Umsetzungen mit dem Silbersalz des Propiolsäure-äthylesters	157 - 158
D	<u>Zusammenfassung</u>	
E	<u>Literaturverzeichnis</u>	

A Einleitung

Metallkomplexe, deren Liganden mehr als ein Donoratom enthalten und somit befähigt sind, heterocyclische Ringe (Chelatringe¹⁾) zu bilden, besitzen eine gegenüber Komplexen mit einzähnigen Liganden erhöhte Stabilität. Diese ist zum größten Teil in einem Entropie-Effekt begründet^{2,3)} und besitzt große Bedeutung für Reaktionen, die direkt am Zentralatom oder an einem koordinierten Liganden ablaufen. So kann das Bestreben dahingehen, möglichst stabile Komplexe herzustellen und an diesen Ligandenreaktionen auszuführen; jedoch sind häufig auch Liganden erwünscht, welche die Bindung anderer Liganden destabilisieren: Solchen Komplexen kommt bei katalytischen und enzymatischen Reaktionen⁴⁾ eine große Bedeutung zu.

Die hier behandelten Komplexe enthalten durchweg "stabilisierende" Chelatliganden, bei denen vier Donoratome des Chelatbildners in einer Ebene liegen; das Zentralatom befindet sich dadurch in einem starken Ligandenfeld, das die Bildung einer Reihe interessanter Verbindungen ermöglicht.

Kobalt-chelatkomplexe dieser Art, insbesondere die Cobaloxime, finden großes Interesse als einfache Modells-substanzen⁵⁻¹⁸⁾ für das natürlich vorkommende Vitamin B₁₂. Seit nämlich im Coenzym B₁₂ eine stabile Kobalt-Kohlenstoff-Bindung nachgewiesen wurde¹⁹⁾ und man die Meinung, daß solche Bindungen generell instabil seien, revidieren mußte, sind derartige Komplexe in großer Zahl beschrieben worden. Zusätzlich sind die Komplexe, vor allem die mit Schiff'schen Base, zu einer reversiblen Sauerstoffaufnahme befähigt²⁰⁻²⁸⁾, so daß die Verbindungen auch als Modelle für natürlich vorkommende Sauerstoff-Überträger wie das Hämoglobin, das Myoglobin und die Hämocyane in Betracht kommen. Diese

Eigenschaft wird industriell zur Herstellung von hochreinem Sauerstoff verwertet²⁹⁾; die Möglichkeit der Verwendung als Blutersatzstoffe wird zur Zeit geprüft³⁰⁾.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Eigenschaften einer Reihe von Kobalt-chelatkomplexen des oben vorgestellten Typs und den Reaktionen, die am komplexgebundenen Azidliganden ablaufen, insbesondere mit 1,3-dipolaren Cycloadditionen. Untersucht werden sollen damit die von cis- und von trans-ständigen Liganden durch das Zentralatom vermittelten elektronischen Einflüsse.

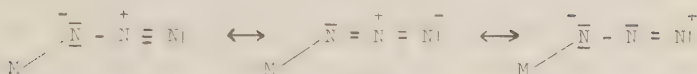
B Allgemeiner Teil

I Azido-kobalt-chelatkomplexe

Das Azidion ist als Pseudohalogenid³¹⁾ ein guter Komplexligand. In homogenen Azido-komplexen tritt infolge einer intramolekularen Redoxreaktion leicht explosionsartiger Zerfall zu molekularem Stickstoff ein. Dies läßt sich durch Einbau großvolumiger Kationen³²⁻³⁶⁾ bzw. Neutral-liganden³⁴⁻⁴⁰⁾ (zur "Verdünnung") verhindern. Die gleiche Stabilisierung bewirken anionische Chelatliganden in Komplexen des Typs $N_3M^{III}(chel^{2-})_2B$ oder $N_3M^{III}(chel^-)_2B$, von denen bislang nur sehr wenige Azido-komplexe bekannt sind⁴¹⁻⁴⁸⁾. Die im folgenden vorgestellten Verbindungen sind daher sämtlich nicht explosibel und lassen sich somit gefahrlos handhaben.

Zum Grundzustand des koordinierten Azids tragen entsprechend der VB-

Methode Paulings die Grenzstrukturen



bei. Die Bindung Metall-Azid ist gewinkelt; im Gegensatz zum Azidion tritt aus diesem Grund im IR-Spektrum eine mittelstarke symmetrische Azidschwingung auf (vergl. Abschnitt I/3.2). Der Ligand selbst ist linear gebaut mit ungleichen N-N-Bindungsabständen, und zwar ist die Bindung zwischen dem metallgebundenen und dem mittleren Stickstoffatom schwächer⁵⁰⁻⁵²⁾. Dies ist umso ausgeprägter, je stärker die Donorbindung ist, die in dieser Art formuliert werden kann (Abb.1):

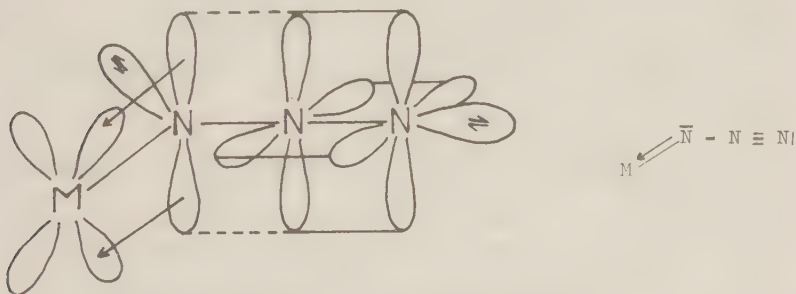


Abb. 1: Der Azidligand als σ-, π-Donor

Das Azidion ist demnach sowohl ein σ- als auch ein π-Donor, aber praktisch kein π-Akzeptor, worauf auch der relativ kleine Ligandenfeldparameter Δ hinweist, der aus Elektronenspektren erhalten wird⁵³⁻⁵⁶⁾.

Der unsymmetrische Bau des komplexierten Ions lässt sich auch durch das Auftreten von drei Signalen im ^{14}N -Kernresonanzspektrum nachweisen⁴⁹⁾.

In Abb.2 wird eine Übersicht über die dargestellten Azido-kobalt-chelatkomplexe gegeben; dort finden sich auch die für die einzelnen Chelatsysteme gebräuchlichen Abkürzungen, die im folgenden Text verwandt werden, um eine kurze und übersichtliche Schreibweise für die Verbindungen zu ermöglichen.

Außerdem sind die bisher bekannten Komplexe aufgeführt.

1 Bildung der Komplexe

1.1 Neutrale Oximkomplexe

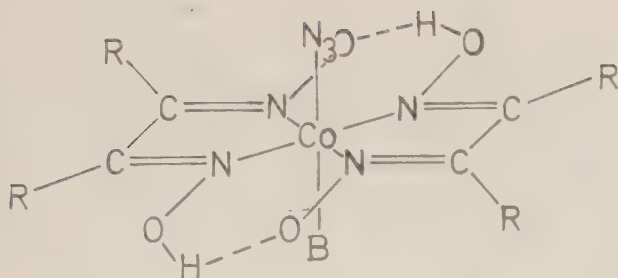
Die ersten Cobaloximkomplexe^{*)} $X(\text{Co})\text{B}$ (X = Halogenid, Pseudohalogenid; B = Base = NH_3 , py usw.) stellte bereits L.Tschugaeff dar⁵⁷⁾; er erwähnte die Darstellung von $\text{N}_3(\text{Co})\text{py}$ und $\text{OCN}(\text{Co})\text{py}$, ohne diese Verbindungen jedoch näher zu beschreiben.

G.N.Schrauzer führte sie als Vitamin B_{12} -Modelle in die Komplexchemie ein^{8,58,59)}.

Der Komplex $\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$ wurde erstmals von W.Beck dargestellt⁶⁰⁾ und ebenso wie die Verbindung $\text{N}_3(\text{Co})\text{py}$ von H.Böhme näher untersucht⁶¹⁾.

Die Methode zur direkten Darstellung der Azido-cobaloxime basiert auf den Vorschriften von L.Tschugaeff⁵⁷⁾ und G.N.Schrauzer⁶²⁾. Sie wurde durch Variation der Reaktionsbedingungen für jeden einzelnen Komplex verbessert, und eine Reihe der Komplexe $\text{N}_3(\text{Co})\text{B}$ mit verschiedenen Basen B wurde nach folgender Reaktionsgleichung dargestellt (Gl.1, Methode1):

^{*)} Cobaloxime⁸⁾ sind Bis-(diacetyl-dioximato-)kobalt- bzw. Bis-(dimethyl-glyoximato-)kobalt-Komplexe, abgekürzt $\text{Co}(\text{DH})_2$ oder (Co) .

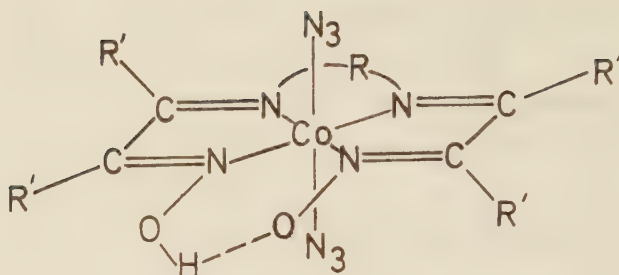


I Azido-bis-(dioximato-)komplexe

	Chelatligand (N_4)	chel	Base B
Ia	R = $-\text{CH}_3$ (DH_2 = Diacetyl-dioxim = Dimethyl-glyoxim)	: (DH) ₂	AsPh ₃ , SbPh ₃ , PPh ₃ , P(C ₆ H ₁₁) ₃ , P(OPh) ₃ , P(OEt) ₃ , P(n-But) ₃ · 1/2 CHCl ₃ , PET ₃ · Et ₂ O, NH ₂ -n-But, NH ₂ -Ph, py, Me ₃ , NH(CH ₂) ₅ , NH(CH ₂) ₂ · 1/2 CHCl ₃ , NH ₃ , NH ₂ -NHPh, N ₂ H ₄ , NH=C(NH ₂) ₂ , --, OH ₂ , N ₃ ⁻ PPh ₃ ⁶⁴⁾ , py ^{54, 65)} , P(n-But) ₃ ⁴⁶⁾
b	R = $-\text{C}_6\text{H}_5$ (PH ₂ = Diphenyl-glyoxim = Benzil-dioxim)	: (PH) ₂	PPh ₃
c	R = $-(\text{CH}_2-)_2$ (NH ₂ = Cyclohexan-dion- dioxim-1,2 = Nioxim)	: (NH) ₂	PPh ₃
d	R = $-\text{H}$ (GH ₂ = Glyoxim)	: (GH) ₂	PPh ₃

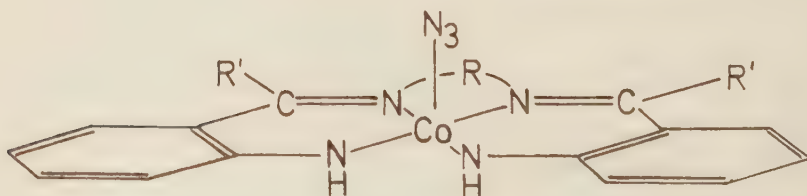
Abb. 2: Übersicht über die dargestellten Azido-kobalt-chelatkomplexe





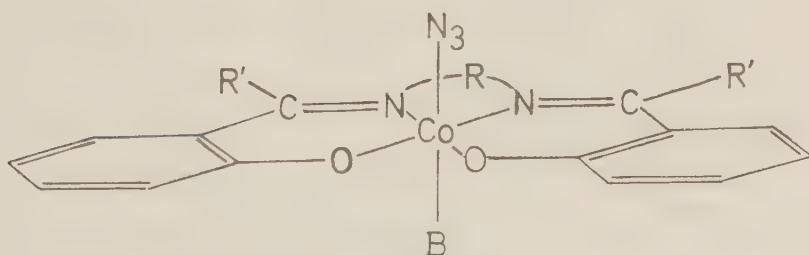
II Azido-bis-(imino-oximato-)komplexe

	Chelatligand (N_4)	chel	Base B
IIa	$R = -(CH_2)_3$, $R' = -CH_3$ $[(DOH)_2pn = \text{Propylen-bis-}$ $(\text{diacetyl-imin-oxim})]$	$(DO)(DCH)pn$	N_3^-
b	$R = 2 \times -H$, $R' = -CH_3$ $(AOH = \text{Diacetyl-imin-oxim})$	$(AO)_2H^{42)}$	N_3^-



III Azido-bis-(imino-amido-)komplexe

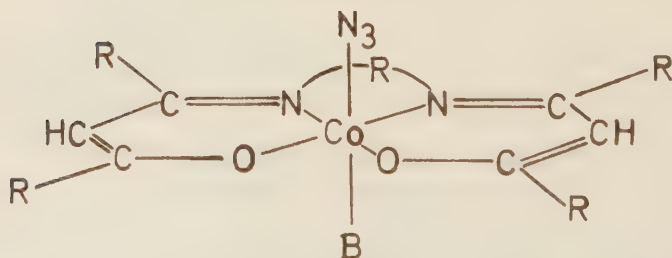
Chelatligand (N_4)	chel	Base B
III $R = -(CH_2-)_2$, $R' = -C_6H_5$ $[H_2ABen = \text{Äthylen-bis-}$ $(o\text{-amino-benzophenyliden-imin})]$	: ABen	ohne Base, fest dimer ?



IV Azido-bis-(imino-oxo-)komplexe

Chelatligand (N_2O_2)	chel	Base B
IVa $R = -(CH_2-)_2$, $R' = -H$ $[H_2Salen = H_2SAEN = \text{Äthylen-bis-(salicylidenimin)}]$	: Salen	PPh_3 , py
b $R = -(CH_2-)_3$, $R' = -H$ $[H_2Salpn = \text{Propylen-bis-(salicylidenimin)}]$	: Salpn	PPh_3
c $R = -(CH_2-)_4$, $R' = -H$ $[H_2Salbu = \text{Butylen-bis-(salicylidenimin)}]$	: Salbu	PPh_3

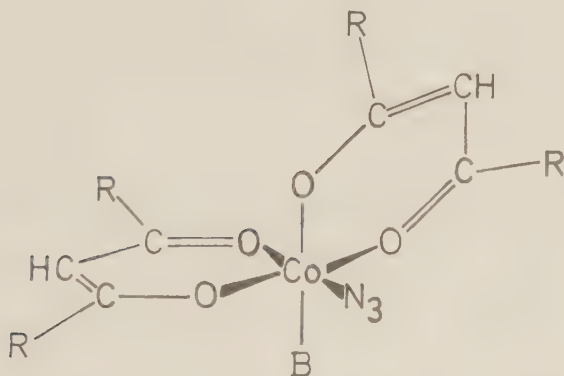
Chelatligand (N_2O_2)	chel	Base B
d $R = -(CH_2-)_2NH-(CH_2-)_2$, $R' = -H$ $[H_2(sal)_2en = \text{Di-äthylen-bis-(salicylidenimin-)amin}]$	: $(sal)_2en$	?
e $R = -(CH_2-)_3NH-(CH_2-)_3$, $R' = -H$ $[H_2(sal)_2pn = \text{Di-propylen-bis-(salicylidenimin-)amin}]$	: $(sal)_2pn$	?
f $R = o-C_6H_4-$, $R' = -H$ $[H_2Salphen = H_2Saloph = o\text{-Phenylen-bis-(salicylidenimin)}]$	: Salphen	PPh_3 , py , N_3^- , --
g $R = -(CH_2-)_2$, $R' = -CH_3$ $[H_2o-HAen = \text{Äthylen-bis-(o-hydroxy-acetophenylidenimin)}]$	: o-HAen	PPh_3



V Azido-bis-(imino-enoxo-)komplexe

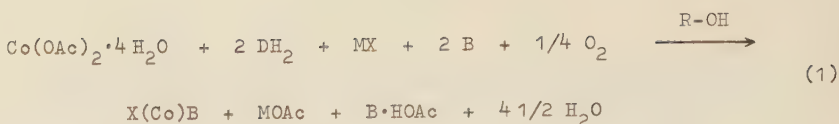
Abb. 2 (Forts.)

	Chelatligand (N_2O_2)	chel	Base F
Va	$R = -(CH_2-)_2, R' = -CH_3$ [H ₂ BAE = Bis-(acetylaceton-)äthylen-diamin = Äthylen-bis-(pentan-imin(2)-on-(4))]	: BAE	PPh_3, py



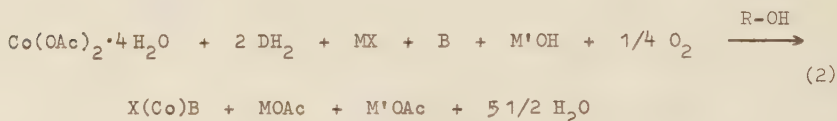
VI Azido-bis-(keto-enolato-)komplexe

	Chelatligand (O_4)	chel	Base B
VIa	$R = R' = -CH_3$: (acac) ₂ [Hacac = Acetylaceton = Pentan-dion-(2,4)]		PPh_3 (cis), py (cis, trans) ⁴⁰⁾ , NH_3 (cis) ⁴⁰⁾ , N_3^- (monomer, anionisch; cis, trans) ⁴⁰⁾ , N_3^- (dimer, 2 N_3^- -Brücken, neutral) ⁴¹⁾



(X = Anion = N_3^- ; B = Base = AsPh_3 , SbPh_3 , PPh_3 , $\text{P(C}_6\text{H}_{11})_3$, P(OPh)_3 , P(OEt)_3 , NH_2 -n-But, NH_2 -Ph, py, NMe_3 , $\text{NH(CH}_2^-)_5$, $\text{NH(CH}_2^-)_2$, NH_3 , NH_2 -NHPh, N_2H_4 , --, N_3^- ; M = Na; R = Me-, Et-)

Statt zwei Äquivalenten der Base B lassen sich auch ein Äquivalent dieser Base und ein Äquivalent einer anderen Base wie KOH (oder $\text{NR}_3^{48})$ einsetzen (Gl.2, Methode1):



(X = N_3^- ; M = Na, K; B = PPh_3 , NH_2 -Ph; R = Me-, Et-)

Dies führte jedoch nur in zwei Fällen zu reinen kristallinen Verbindungen (B = PPh_3 , NH_2 -Ph); in allen anderen Fällen wurden lediglich ölige Produkte erhalten.

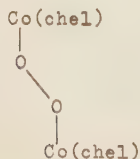
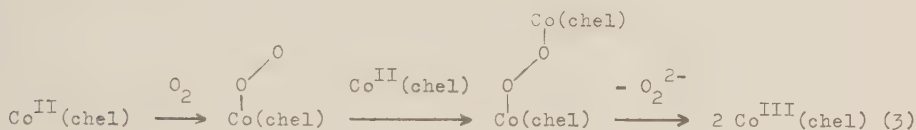


Abb. 3: μ -Peroxo-kobalt-chelatkomplexe

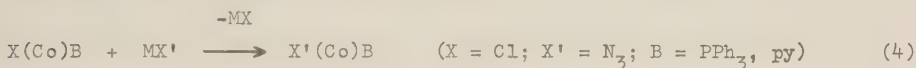
Die Oxidation des Co^{II} mit molekularem Sauerstoff verläuft nach Bildung des Co^{II} -Chelatkomplexes über einen Sauerstoff-komplex; der koordinierte bifunktionelle Sauerstoff dürfte eine μ -Peroxo-brücke mit einem weiteren Co^{II} -Chelatkomplex bilden. Verbindungen dieser Art (Abb.3) konnten isoliert werden; sie vermögen zum Teil, Sauerstoff reversibel aufzunehmen²⁰⁻²⁸⁾ und dienen daher als

Modelle für natürliche Sauerstoffüberträger.

In Lösung, insbesondere bei Anwesenheit von guten Donorliganden, geht die Reaktion rasch weiter: Das Co^{II} wird unter diesen Bedingungen irreversibel zum Co^{III} oxidiert, die Peroxo-gruppe wird von den Donorliganden verdrängt und vermag weiter oxidierend zu wirken. Gl.3 gibt diese Reaktionsfolge wieder:

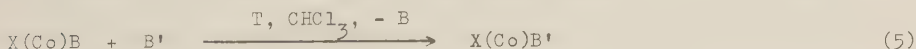


Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der Komplexe besteht in der Metathese (Gl.4, Methode 2):



Die entsprechenden Rhodium-komplexe sind auf diese Weise nicht zugänglich; auch tagelanges Kochen einer Lösung des Chloro-komplexes mit Natrium-azid führt zu keinem Anionenaustausch. Hingegen katalysieren Silberionen die Anionenübertragung; dies konnte erfolgreich bei anderen Chelatliganden durchgeführt werden (s.u.).

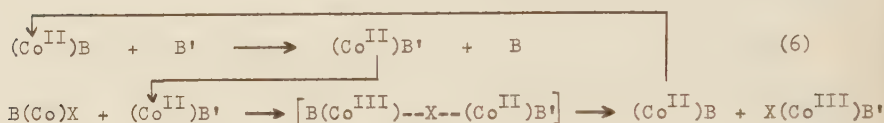
Schließlich läßt sich die axiale Base B durch eine andere Base B' mit stärkeren Donor/Akzeptor-Eigenschaften austauschen (Gl.5, Methode 3):



($\text{X} = \text{N}_3$; $\text{B} = \text{PPh}_3$; $\text{B}' = \text{P}(\text{n-But})_3$, $\text{P}(\text{Et})_3$, py , $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$)

Dieser Basenaustausch wird durch Co^{II} katalysiert⁶³⁾, das stets in

Spuren durch photolytischen oder thermischen Zerfall des Co^{III} -Komplexes vorhanden ist. Die Reaktion dürfte nach dem Brückenmechanismus verlaufen (Gl.6), da koordinierte Anionen, die keine oder nur sehr schwache Brücken zu bilden vermögen, wie NO_2^- , ungleich langsamer reagieren und da zudem Verbindungen wie $[(\text{Co})\text{B}_2]^+$ keinen Basenaustausch zulassen.

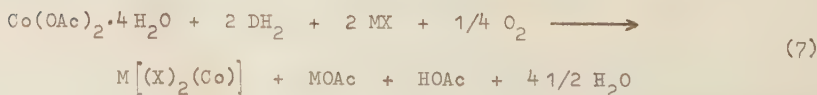


Die beiden letzten Methoden ermöglichen den Zugang zu reinen Verbindungen, die nach der ersten Methode nicht kristallin, sondern nur als Öle anfallen.

Die Basen Collidin, Chinolin, Diphenylamin, Morpholin und Triphenylbismutin wurden nicht koordiniert, was auf sterischen Gründen und/oder auf zu geringer Donorstärke beruhen dürfte; stattdessen wurde jeweils der basenfreie Komplex $\text{N}_3(\text{Co})$ erhalten, der wohl dimer, durch Co-Co-Bindung verknüpft⁶²⁾, vorliegt.

1.2 anionische Oximkomplexe

Die den Verbindungen $\text{N}_3(\text{Co})\text{B}$ entsprechenden anionischen Diazido-komplexe $[(\text{N}_3)_2(\text{Co})]^-$, bei denen einfach die Base B durch das Azidion ersetzt ist, sind ebenfalls leicht zugänglich (Gl.7, vergl. Methode 1):



(X = N_3 ; M = Na)

Die analogen Verbindungen mit den Anionen $X = \text{CN}, \text{SCN}, \text{Cl}$ usw. sind bereits beschrieben⁽⁶⁴⁾. *)

Durch Zugabe eines Salzes mit einem großvolumigen Kation läßt sich der Komplex leicht in reiner Form fällen (Gl.8):



($X = \text{N}_3$; $X' = \text{Cl}$; $M = \text{Na}$; $M' = \text{AsPh}_4, \text{NEt}_4, \text{PPh}_3\text{But}$)

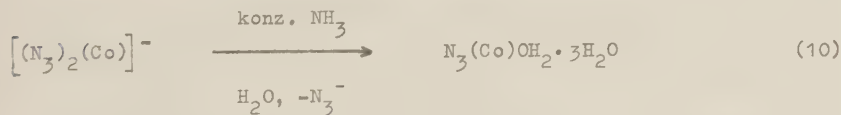
Dagegen erhält man im Falle von $[\text{NMe}_4]\text{J}$ den gemischten Komplex $[\text{NMe}_4][\text{N}_3(\text{Co})\text{J}]$ (Gl.9):



($X = \text{N}_3$; $X' = \text{J}$; $M = \text{Na}$; $M' = \text{NMe}_4$)

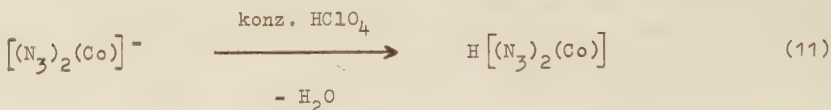
Die Diazido-komplexe sind alle in Lösung rotviolett gefärbt; diese Farbe wird durch das Anion hervorgerufen; im festen Zustand sind die Verbindungen dagegen beige- bis braunfarben.

Bei Zugabe von wenig konz. Ammoniak zur wäßrigen Lösung des Anions des Diazido-komplexes erhält man den auf andere Weise nicht zugänglichen Aquo-komplex $\text{N}_3(\text{Co})\text{OH}_2$, ohne daß der oben erwähnte Ammin-komplex $\text{N}_3(\text{Co})\text{NH}_3$ entsteht (Gl.10):



*) Soeben wurden auch Komplexe des Typs $[\text{XY}(\text{Co})]^-$ ($X = \text{N}_3$; $X' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) beschrieben⁽⁶⁵⁾.

Gibt man zu einer Lösung des Anions des Diazido-komplexes etwas konz. Perchlorsäure, so läßt sich die komplexe Säure gewinnen (Gl.11):



Beim analogen Dichloro-komplex ist das Proton an einen Oxim-sauerstoff gebunden⁴⁸⁾.

Dies ist auch für den hier beschriebenen Diazido-komplex anzunehmen: Ein Komplex mit protoniertem Azidliganden sollte die $\nu_{\text{as N}_3}$ -Schwingung bei wesentlich höheren Wellenzahlen zeigen⁶⁶⁾ (vergl. Tab.8).

Entsprechend Methode 1 sind auch die anderen Dioxim-komplexe erhältlich; in Gl.1 (S.10) ist lediglich der Chelatligand DH_2 (=Diäcetyl-dioxim) durch PH_2 (=Diphenyl-glyoxim) bzw. NH_2 (=Nioxim) zu ersetzen; als trans-ständige Base wurde bei beiden Triphenyl-phosphin eingesetzt.

1.3 Schiff-Basen-Komplexe

Nach Methode 1, 2 und 3 lassen sich auch die Schiff-Basen-Komplexe XCo(chel)B ($\text{X} = \text{N}_3$; chel = vierzählige einwertig-anionische bzw. zweiwertig anionische Schiff'sche Base; $\text{B} = \text{PPh}_3$, py, N_3^- , --) darstellen. An Stelle von DH_2 wird die fertige Schiffbase eingesetzt.

Die Kondensation von Aldehyd und Amin läßt sich auch als "Template-Reaktion"⁶⁷⁾ am Metallion durchführen: Dazu wird das Kobaltsalz in alkoholischer Lösung (am besten unter Stickstoff als Schutzgas) mit dem entsprechenden Aldehyd (oder Keton) erhitzt; anschließend wird das primäre Amin zugegeben; auch die umgekehrte Reihenfolge der Zugabe

führt in einigen Fällen bei Diaminen zum Erfolg.

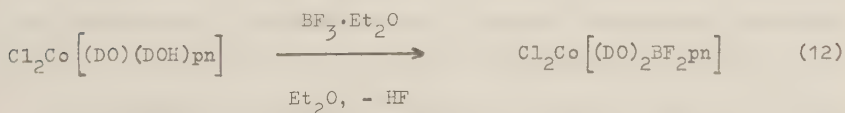
Die "Template-Reaktion" ist besonders in den Fällen von großer Bedeutung, in denen ohne Metallion eine Polymerisation der beiden Reaktionspartner erfolgt; bei der Mitwirkung von Metallionen wird mit einem der Reaktionspartner ein Komplex gebildet, der den weiteren Ablauf der Reaktion sterisch festlegt, so daß hier das gewünschte, andernfalls nicht erhältliche Reaktionsprodukt leicht und in hoher Ausbeute anfällt. Oftmals ist außerdem eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Metallionen als katalytischer Effekt festzustellen.

Die planar-quadratischen Co^{II} -Komplexe werden nach Methode 1 nacheinander mit Natrium-azid und der jeweiligen Base umgesetzt und mit Sauerstoff oxidiert (s.S.11).

1.4 Spezielle Typen

Die Verbindung $(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$ ist nur über den Dichloro-komplex^{16,68)} zugänglich.

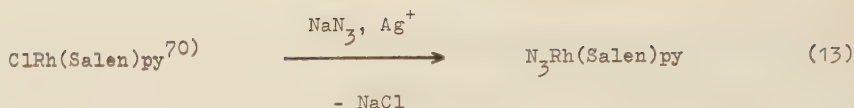
Bei der Umsetzung der Dichloro-verbindung mit Borfluorid-Ätherat⁶⁹⁾ wird das Proton der Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Oxim-sauerstoffatomen durch die BF_2 -Gruppe ersetzt (Gl.12):



Auch hier führt der Anionenaustausch zum Diazido-komplex $(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pn}]$.

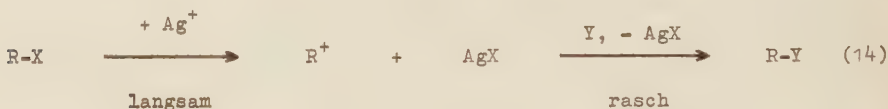
Für die Bildung des Rhodium-komplexes

$\text{N}_3\text{Rh}(\text{Salen})\text{py}$ ist "Katalyse" durch Silberionen erforderlich (Gl.13):



Ohne Silberionen war der Komplex auch nach tagelangem Kochen mit einem großen Überschuß an Natrium-azid nicht zugänglich (vergl. Abschnitt III/5).

Entsprechend katalysieren Silberionen $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen von Alkyl-halogeniden (Gl.14)⁷¹⁾:

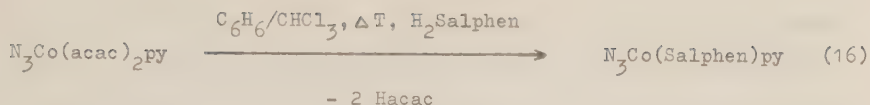


Bei Zugabe von konz. Ammoniak zu einer Aceton-Lösung des Komplexes $\text{N}_3\text{Co}(\text{BAE})\text{PPh}_3$ erfolgte außer dem Basenaustausch auch Substitution des Azidliganden (Gl.15):



Der Neutralkomplex $\text{N}_3\text{Co}(\text{BAE})\text{NH}_3$ ist jedoch auf direktem Weg nach Methode 1 zugänglich.

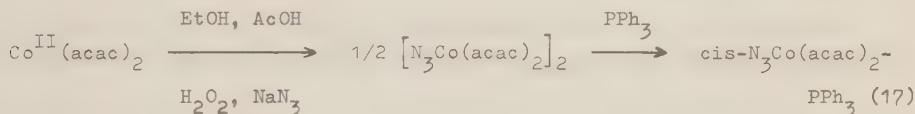
Als vierte Darstellungsmethode steht schließlich noch der Austausch des Chelatliganden zur Verfügung; dieser läßt sich jedoch nur durchführen, wenn sich die Komplexe stark in ihrer Stabilität unterscheiden. Für solche Umsetzungen wurde der mäßig stabile Komplex $\text{trans-N}_3\text{Co}(\text{acac})_2\text{py}^{42)}$ gewählt. Während bei Zugabe von DH_2 keine Reaktion beobachtet wurde, erfolgte sie leicht mit Salphen zu dem Komplex $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{py}$ (s.o.) (Gl.16):



Für die Substitution des Chelatliganden Acetylaceton scheint andererseits eine gewisse Flexibilität des angreifenden Chelatsystems erforderlich zu sein, denn die Umsetzung mit dem starren Tetraphenyl-porphyrin TPP führt nicht zum Ziel, im Gegensatz zum entsprechenden Mangan-komplex⁷²⁾.

Abschließend seien noch einige andere Azido-komplexe angeführt:

So gelang die Darstellung des bisher nicht zugänglichen Acetylacetonato-komplexes $\text{N}_3\text{Co}(\text{acac})_2\text{PPh}_3$ durch Behandeln von $\text{Co}(\text{acac})_2$ mit H_2O_2 in Äthanol unter Zusatz von Eisessig und nachfolgender Zugabe von PPh_3 (Gl.17):



Intermediär dürfte der azidverbrückte Komplex $[\text{N}_3\text{Co}(\text{acac})_2]_2$ ⁷³⁾ auftreten, dessen Azidbrücken durch PPh_3 gespalten werden, wobei der monomere Komplex entsteht; dies erklärt auch die ausschließliche Bildung der cis-Verbindung (s.u.). Nach anderen Methoden werden zunächst die trans-Komplexe (mit anderen Basen) erhalten, die sich in Lösung in die thermodynamisch stabileren cis-Verbindungen umlagern⁴²⁾.

Bei der Umsetzung mit α -Nitroso- β -naphthol entsteht ein leuchtend roter Komplex $\text{N}_3\text{Co}(\alpha, \beta)_2\text{PPh}_3$, für dessen Struktur mehrere Isomere in

Dimethyl-glyoximliganden sind fast völlig planar angeordnet. Im Gegensatz zum größeren Rhodium kann das Kobaltatom durch axiale Liganden nur geringfügig aus der Ebene "gezogen" werden⁷⁴⁾. Das System stellt also wie das der anderen planaren Chelatsysteme eine "Plattform" dar, an der Reaktionen am axial gebundenen Liganden leicht ablaufen sollten.

Eine für den Komplex $\text{Cl}(\text{Co})\text{PPh}_3$ festgestellte cis-trans-Isomerie⁷⁵⁾ konnte bei den Azido-komplexen nicht beobachtet werden; die cis-Konfiguration ist in Lösung ohnehin instabil, da die planare Anordnung durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Oxim-sauerstoffatomen stark begünstigt ist. Diese sind dem IR-Spektrum nach - es treten zwei ν_{OH} -Banden auf⁷⁶⁾ - nicht symmetrisch⁷⁷⁾; infolge Resonanz und synchronisierter Oszillation⁷⁸⁾ sind sie stark ausgebildet; deshalb erscheinen im IR-Spektrum sehr breite ν_{OH} -Banden.

Das Vorliegen eines Salzes der Art $[(\text{Co})\text{B}_2]^+ [(\text{X})_2(\text{Co})]^-$ läßt sich aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen (Tab.1) ausschließen.

Solche 1:1-Elektrolyte entstehen vorwiegend mit Phosphinbasen, die einen wesentlich stärkeren trans-Effekt als Stickstoff-donoren ausüben⁴⁸⁾, so daß von letzteren meist die "normalen" ungeladenen Komplexe gebildet werden.

Mit Tri-n-butyl-phosphin als Base tritt vorwiegend das Salz auf; unter Zuhilfenahme von Tributyl-amin als Zusatzbase konnte kürzlich der reine ungeladene Komplex $\text{N}_3(\text{Co})\text{P}(\text{n-But})_3$ dargestellt werden⁴⁸⁾.

Beim Chloro-komplex mit Triphenyl-phosphin als Base liegt neben dem Salz $[(\text{Co})(\text{PPh}_3)_2]^+ [\text{Cl}_2(\text{Co})]^-$ überwiegend der ungeladene Komplex $\text{Cl}(\text{Co})\text{PPh}_3$ vor^{48,62)}; im Falle des hier dargestellten Azido-komplexes

$\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$ konnte zusätzlich zur Leitfähigkeitsmessung durch Vergleich mit dem IR-Spektrum des entsprechenden Diazido-komplexes $[(\text{N}_3)_2(\text{Co})]^-$ die Salzbildung ausgeschlossen werden; die antisymmetrischen Azid-

Verbindung	Lösungsmittel	molare Leitfähigkeit $\text{cm}^2/\Omega \cdot \text{Mol}$
$\text{N}_3(\text{Co})\text{AsPh}_3$	Aceton	2,97
$\text{N}_3(\text{Co})\text{SbPh}_3$	"	1,49
$\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$	"	2,59
"	CHCl_3	0,01
$\text{N}_3(\text{Co})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	Aceton	1,26
$\text{N}_3(\text{Co})\text{P}(\text{OPh})_3$	"	1,28
$\text{N}_3(\text{Co})\text{NH}_2\text{-n-But}$	"	9,43
$\text{N}_3(\text{Co})\text{NH}_2\text{Ph}$	"	0,26
$\text{N}_3(\text{Co})\text{py}$	"	1,31
$\text{N}_3(\text{Co})\text{NH}(\text{CH}_2)_5$	"	1,23
$\text{N}_3(\text{Co})\text{NH}_3$	"	0,31
"	DMSO	0,25
$\text{N}_3(\text{Co})\text{N}_2\text{H}_4$	"	3,36
$\text{N}_3(\text{Co})\text{NH}_2\text{-NHPh}$	"	2,94
$\text{AsPh}_4[(\text{N}_3)_2(\text{Co})]$	CHCl_3	66,0
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Ph})_2\text{PPh}_3$	"	0,48
$\text{N}_3\text{Co}(\text{NH})_2\text{PPh}_3$	"	0,07
$(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$	DMSO	0,14
"	$\text{CHCl}_3 + \text{DMSO}$	0,17
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salen})\text{PPh}_3$	Aceton	0,15
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	CH_2Cl_2	0,38
$\text{AsPh}_4[(\text{N}_3)_2\text{Co}(\text{Salphen})]$	DMSO	82,0
$\text{N}_3\text{Co}(\text{BAE})\text{PPh}_3$	DMSO	0,27
$\text{N}_3\text{Co}(\alpha, \beta)_2\text{PPh}_3$	"	5,55

Tab. 1: Molare Leitfähigkeit

von Azido-chelatkomplexen

frequenzen unterscheiden sich nämlich bei beiden Verbindungen: Beim $N_3(Co)PPh_3$ liegt die $\nu_{as} N_3$ -Schwingung bei 2007 cm^{-1} und beim Anion $[(N_3)_2(Co)]^-$ bei 2032 sch , 2010 cm^{-1} (in KBr).

Daß der Azidligand in den Komplexen stets nicht-ionisch gebunden vorliegt, ergibt sich ebenfalls aus den Werten der molaren Leitfähigkeit (Tab.1). Weitere Hinweise auf die kovalente Kobalt-Azid-Bindung erhält man aus den Reaktionen der Azidgruppe (vergl. Abschnitt I/4.3 f.).

2.2 Schiffbasen-komplexe

Auch die Schiffbasen-komplexe liegen alle in der trans-Form vor (Abb.2), die hier aus sterischen Gründen günstiger ist; dies ist bereits von anderen Komplexen mit diesen Chelatliganden, zum Teil aufgrund von Röntgenstrukturbestimmungen, bekannt^{9-13,79}). Lediglich beim Komplex $(acac)Co^{III}(Salen)^{80,81)}$ läßt sich durch den Chelatliganden Acetylaceton die cis-Konfiguration erzwingen; das Salen ist dafür flexibel genug, während das viel starrere Salphen wohl nur eine planare Anordnung einnehmen kann¹¹⁾.

Die Koordination des Brücken-Stickstoffatoms des $(sal)_2pn$ wurde mit Hilfe einer Röntgenstrukturuntersuchung der Verbindung $C_3H_4N_2Co(sal)_2pn$ nachgewiesen⁸²⁾.

Wie Leitfähigkeitsmessungen zeigen (Tab.1), sind auch diese Komplexe ungeladen. Während die Diazido-cobaloxime leicht erhältlich sind, treten bei den Schiffbasen-komplexen Schwierigkeiten auf; nur die Verbindung $[(N_3)_2Co(Salphen)]^-$ konnte in geringer Ausbeute erhalten und mit $AsPh_4^+$ gefällt werden. Dies könnte in der abnehmenden Tendenz, die sechste Koordinationsstelle zu besetzen, bei den Verbindungen der Reihe $(DO)(DOH)pn > (DH)_2 > Salphen > Salen > BAE$ begründet sein. Trotz dieser zunehmenden Bevorzugung der fünffachen

Koordination konnten sämtliche sechsfach koordinierten Azido-komplexe erhalten werden.

Die entsprechenden ungeladenen Chloro- und Bromo-komplexe der Chelat-liganden chel = Salphen, Salen, o-HAen und BAE ließen sich nicht darstellen¹¹⁾; der kooperative cis- und trans-Effekt labilisiert noch stärker als beim $(\text{DH})_2$ die Halogenid-Metall-Bindung und fördert die Isomerisierung zum Salz $[\text{Co}(\text{chel})\text{B}_2]^+ [(\text{X})_2\text{Co}(\text{chel})]^-$. Mit dem wesentlich stärkeren Azidliganden werden dagegen stets die neutralen Verbindungen erhalten.

2.3 andere Komplexe

Der Komplex $\text{N}_3\text{Co}(\text{acac})_2\text{PPh}_3$ liegt in der cis-Form vor, bei der die sterische Hinderung geringer als bei der trans-Form ist. Ein erster Hinweis darauf ist die Lage der antisymmetrischen Azidschwingung im IR-Spektrum (s. Abschnitt I/3.1) bei 2023 cm^{-1} (in KBr) bzw. 2031 cm^{-1} (in CHCl_3), während bei Azido-komplexen mit trans-ständigem Triphenylphosphin diese Bande bei etwa 2005 cm^{-1} (in KBr) bzw. 2016 cm^{-1} (in CHCl_3) auftritt.

Die cis-Struktur läßt sich NMR-spektroskopisch nachweisen: Für die trans-Form sind zwei Signale für die Methyl- und die Methinprotonen im Verhältnis 6:1 zu erwarten⁴²⁾; für die cis-Form findet man sechs Signale im Verhältnis 3:3:3:3:1:1⁴²⁾.

Gegenüber dem pyridinsubstituierten Komplex sind die Signale zu höherem Feld verschoben (Tab.2).

Die größere Aufspaltung der Methyl- und Methinprotonen-Signale (Tab.2) des Triphenyl-phosphin-komplexes dürfte auf den größeren Anisotropie-

Verbindung	τ -Werte [ppm] relativ zu i-TMS (in CDCl_3)					
	Methylprotonen			Methinprotonen		
$\text{cis-N}_3\text{Co}(\text{acac})_2\text{PPh}_3$	8,36	8,32	8,12	7,73	5,02	4,55
$\text{cis-N}_3\text{Co}(\text{acac})_2\text{py}$	7,95	7,83	7,77	7,75	4,60	4,43

Tab. 2: τ -Werte der NMR-Spektren von cis-Azido-bis-(acetylacetonato-) kobalt-komplexen

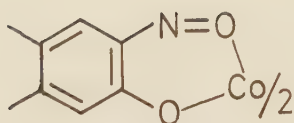
effekt der drei Phenylgruppen des Triphenyl-phosphins gegenüber dem Pyridin zurückzuführen sein.

Diese beiden Effekte (Verschiebung zu höherem Feld und stärkere Aufspaltung) sind erheblich größer als die für die Komplexe mit Stickstoffbasen ($\text{cis-N}_3\text{Co}(\text{acac})_2\text{py}$, $\text{cis-N}_3\text{Co}(\text{acac})_2\text{NH}_3$ und $\text{cis}-[(\text{N}_3)_2\text{Co}(\text{acac})_2]^{-42}$) festgestellten; daher sind zusätzlich zum Anisotropieeffekt elektronische Effekte anzunehmen (s.u.).

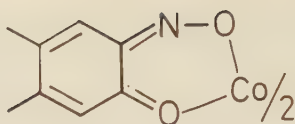
Der α -Nitroso- β -naphthol-komplex $\text{N}_3\text{Co}(\alpha,\beta)_2\text{PPh}_3$ dürfte der Lage der $\nu_{\text{as N}_3}$ -Absorption bei 2018 cm^{-1} (in KBr) zufolge ebenfalls in der cis-Form vorliegen.

Für die Koordination des α -Nitroso- β -naphthols sind vier Möglichkeiten in Betracht zu ziehen (Abb.5).

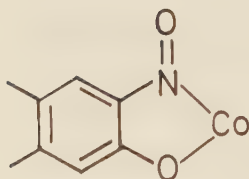
Des günstigeren Fünfrings und der größeren Donorstärke des Stickstoffatoms wegen, sind die Strukturen 3 und 4 wahrscheinlicher⁸³⁾. Da die Tautomerisierung zum Chinon leicht erfolgt, ist für den vorliegenden Komplex wohl die Struktur 4 anzunehmen. Viele Komplexe dieses Liganden, der unter anderem als farbiges Nachweisreagens auf Kobalt Verwendung findet, liegen nämlich in der Chinon-Form vor⁸³⁾. Somit läßt sich die Verbindung zu den Oxim-komplexen rechnen. Im Einklang mit dem IR-Spektrum wird die in Abb.6 angegebene Struktur vorgeschlagen.



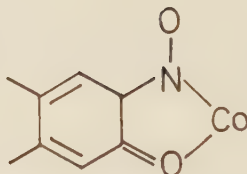
1)



2)



3)



4)

Abb. 5: Koordinationsmöglichkeiten des Liganden α -Nitroso- β -naphthol

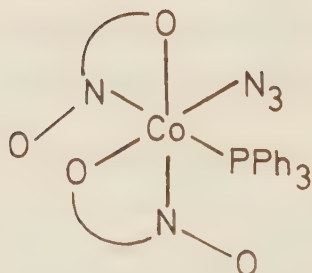


Abb. 6: Strukturvorschlag für

den Komplex $N_3Co(\alpha,\beta)_2PPh_3$

Der Komplex mit Pyridin-carbalde-
hyd-oxim als Chelatligand,

$N_3Co(py-C)_2 \cdot H_2O$, ist völlig un-
löslich und läßt sich deshalb
nicht näher untersuchen. Der Li-
gand läßt sich als Imin-oxim
(vergl. $(DOH)_2pn$) auffassen, wo-
bei die Imino-gruppe im Pyridin-
ring liegt. Wider Erwarten wurde
nicht der (neutrale) Diazido-

komplex erhalten, sondern der
Monoazido-komplex, d.h. daß bei-

de Oximprotonen abgespalten sind, die beiden Oximgruppen also nicht
über eine Wasserstoffbrücke verknüpft sind. Die Konfiguration der Ver-
bindung weicht demzufolge vom planaren Chelatsystem mit cis-Anordnung

der Oximgruppen ab. Ob das Wassermolekül an das Zentralatom koordiniert oder über eine Wasserstoffbrücke an den Chelatligand gebunden ist, läßt sich nach den vorliegenden Ergebnissen nicht entscheiden.

3 cis- und trans-Effekt

Die Übermittlung elektronischer Effekte über das Metall macht sich häufig bei Komplexverbindungen in der Abhängigkeit der Geschwindigkeit und der Lage des Gleichgewichts einer Substitutionsreaktion bemerkbar. Die Beeinflussung eines Liganden durch die anderen koordinierten Liganden war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Sehr eingehend wurden kinetische und thermodynamische cis- und trans-Effekte an Platinkomplexen⁸⁴⁻⁸⁸⁾ und an substituierten Metall-carbonyl-komplexen^{89,90)} untersucht.

Aber auch an oktaedrischen Kobalt-(III)-komplexen mit planaren, konjugierten Chelatliganden lassen sich diese Effekte nachweisen. Hier bewirken - bezogen auf einen festen Axialliganden - sowohl der zweite Axialligand (trans-Effekt) als auch der Chelatligand (cis-Effekt) eine Änderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften. Vor allem im Hinblick auf die Verhältnisse beim Vitamin B₁₂⁹¹⁾ beschäftigt man sich in neuerer Zeit zunehmend mit solchen Kobalt-chelatkomplexen¹¹⁾.

Interessant ist, daß der trans-Ligand auch auf die Bildungsmöglichkeit eines reversiblen Sauerstoff-komplexes großen Einfluß nimmt⁹²⁾.

MO-Betrachtungen bestätigen^{18,93-99)}, daß der Austausch eines Liganden eine elektronische Änderung am Zentralatom und an den anderen Liganden bewirkt.

Mit wachsender Donorstärke des Axialliganden nimmt die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten und dem tiefsten leeren Orbital des Kobaltatoms zu¹⁰⁰⁾.

Die unterschiedliche Basizität des trans-Liganden führt zu einer ver-

schieden starken Aufspaltung der d-Orbitale. Durch Überlappen des p_z -Orbitals einer elektronenreichen Base mit dem $3d_{z^2}$ -Orbital des Kobalts wird ein Hybridorbital besonders hoher Elektronendichte gebildet¹⁰¹⁾, weshalb z.B. die Verbindung $[(Co)py]^-$ zu den stärksten bekannten Nucleophilen (im wäßrigen Medium) zu zählen ist¹⁰²⁾ und die Bezeichnung "Super-nucleophil" erhalten hat¹⁰²⁾.

Die axiale Base beeinflusst auch die Ladungsdichte im äquatorialen System, wobei sich die Ladung gleichmäßig auf das ganze π -System des Chelatliganden verteilen kann¹⁰³⁾.

3.1 NMR-spektroskopische Befunde

Die 1H -NMR-Spektroskopie wurde zur Festlegung des cis-Effekts von Corrinoiden¹⁰⁴⁾, Cobaloximen¹⁰⁵⁾ und Schiffbasen-komplexen¹⁰⁶⁾ benutzt; dazu wurden die chemischen Verschiebungen des Methylsignals der Methyl-komplexe $CH_3-Co(chel)B$ in Abhängigkeit vom Chelatsystem gemessen. Neben kinetischen Untersuchungen des trans-Effekts bei Variation der trans-ständigen Base von Cobaloximen¹⁰⁷⁾ wurde auch der thermodynamische cis- und trans-Effekt der Base auf Methyl-cobaloxime NMR-spektroskopisch bestimmt^{48,108)}.

3.1.1 in Abhängigkeit von der trans-ständigen Base

Beim Vergleich der Werte der chemischen Verschiebung für die Methylprotonen des Oximliganden von Methyl-cobaloximen¹⁰⁸⁾ und Azido-cobaloximen (Tab.3) fällt auf, daß die Signale der Methylverbindung jeweils

trans-ständige Base B	PPh_3	P(OEt)_3	py
τ_{DH} -Werte der Methyl-cobaloxime ¹⁰⁸⁾	8,18	7,97	7,91
τ_{DH} -Werte der Azido-cobaloxime	7,96	7,65	7,65

Tab. 3: τ_{DH} -Werte [ppm] relativ zu i-TMS von Cobaloximen in Abhängigkeit vom Anion und von der Base, gemessen in CH_2Cl_2

Base	τ_{DH} -Werte [ppm]	bei höherem Feld erscheinen; die
SbPh_3	7,88	Methylgruppe weist als besserer
AsPh_3	7,92	Donor einen größeren cis-Effekt
PPh_3	7,96	als der Azidligand auf, indem sie
$\text{P(C}_6\text{H}_{11})_3$	7,63	die Elektronendichte am Kobalt
P(OPh)_3	7,90	und damit im konjugierten Chelat-
P(OEt)_3	7,65	system erhöht und dadurch zu einer
NH_2 -n-But	7,55	stärkeren Abschirmung führt.
py	7,65	Zusätzlich zeigt sich eine Abhän-
$\text{NH(CH}_2)_5$	7,53	gigkeit der chemischen Verschie-
		bung dieses Signals von der trans-
		ständigen Base (Tab.4). Die Effek-

Tab. 4: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Methylprotonen des Oxims von der Base B

te sind recht klein, jedoch läßt sich eine Verschiebung zu niedrigerem Feld in der Reihenfolge

$$\text{PPh}_3 > \text{AsPh}_3 > \text{P(OPh)}_3 > \text{SbPh}_3 > \text{P(OEt)}_3 \approx \text{py} > \text{P(C}_6\text{H}_{11})_3 > \text{NH}_2\text{-n-But} > \text{NH(CH}_2)_5$$

feststellen; für die Methylcobaloxime wurde die gleiche Reihenfolge $\text{PPh}_3 > \text{P(OEt)}_3 > \text{py} > \text{NMe}_3$ gefunden.

Daraus läßt sich der Trend ableiten, daß das Signal mit zunehmender Donorstärke der Base zu niedrigerem Feld verschoben wird (wobei die Base $P(C_6H_{11})_3$ vermutlich aus sterischen Gründen aus der Reihe herausfällt). Dies steht im Gegensatz zu den Erwartungen, denn zunehmende Donorstärke der Base sollte stärkere Abschirmung und dadurch Verschiebung zu höherem Feld zur Folge haben.

Dieses Phänomen, das ebenfalls bei IR- und Elektronenspektren auftritt⁷⁷⁾, kann wie folgt erklärt werden:

Die bindenden Orbitale der beiden Axialliganden werden am stärksten mit dem d_{z^2} -Orbital des Metalls wechselwirken, weshalb die Wirkung der beiden Axialliganden aufeinander (trans-Effekt) stärker als auf den Chelatliganden (cis-Effekt) sein wird.

Nimmt die Donorstärke des anionischen Axialliganden zu (Azid < Methyl), so vergrößert sich die Elektronendichte am Metall und damit im konjugierten Chelatsystem, was zu einer Erhöhung der Abschirmung der Methylprotonen und dadurch zu einer Verschiebung des Signals zu höherem Feld führt (s.o.).

Besitzt der zweite axiale Ligand (die Base) Akzeptoreigenschaften, so kann sich die Wechselwirkung zwischen dem ersten und dem Zentralatom verstärken; die Elektronendichte am Metall nimmt zu und die gerade aufgezeigte Wirkung wird vergrößert.

Nimmt dagegen die Donorstärke des zweiten Axialliganden zu, so wird die Wechselwirkung zwischen dem ersten und dem Zentralatom verringert (dadurch vergrößert sich auch die Bindungslänge zwischen beiden⁷⁷⁾), wodurch die Elektronendichte am Metall und damit im Chelatsystem abnimmt; dadurch verkleinert sich die Abschirmung und es erfolgt eine Verschiebung des Signals zu tieferem Feld, wie sie beobachtet wurde (Tab.4).

Vereinfacht lassen sich die Verhältnisse auch dadurch darstellen,

daß mit zunehmendem Donorvermögen der Base die Partialladungen entsprechend δ^- δ^+
 $N_3-Co(chel)B$ zunehmend an Gewicht gewinnen.

Daß die Abstufung der Basenstärke nicht streng mit den τ -Werten übereinstimmt, beruht darauf, daß neben der π -Akzeptorfähigkeit und der σ -Donorstärke auch sterische und Anisotropie-Effekte eine Rolle spielen.

Bemerkenswert ist, daß bei den Verbindungen mit Phosphorbasen das Signal der Methylprotonen des Chelatliganden infolge ^{31}P -Kopplung um 1,2 Hz (bei $B = PPh_3$) aufgespalten wird, ein Hinweis auf den cis-Effekt und auf die starke Konjugation des Chelatsystems sowie auf den hohen Kovalenzanteil der Co-N- und Co-P-Bindung, da die Kopplung über immerhin fünf Bindungen hinweg wirksam ist.

Schließlich sei noch erwähnt, daß m- bzw. p-substituierte mono-Fluorphenyl-komplexe hergestellt und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht wurden¹⁰⁹⁾, um σ - und π -Donor-Vermögen des Donorliganden zu trennen.

Der "meta-shift" Δ_m läßt sich als σ -Effekt-Parameter, die Differenz aus "para-" und "meta-shift" $\Delta_p - \Delta_m$ läßt sich als π -Effekt-Parameter betrachten¹¹⁰⁾. Die Untersuchungen waren auf einige anionische Liganden im Komplex $RXCo[(DO)(DOH)pn]$ ($R = m-$ bzw. $p-C_6H_4F$, $X = \text{Anion}$) beschränkt; ein Vergleich mit entsprechenden Platin-komplexen zeigt gleiche σ -Verschiebungs-, jedoch unterschiedliche Beeinflussung der π -Verschiebungseffekte durch den trans-ständigen Liganden, wofür die unterschiedliche Polarisierbarkeit des Zentralatoms in beiden Komplexen verantwortlich gemacht wird¹⁰⁹⁾.

3.1.2 in Abhängigkeit vom Chelatsystem (cis-Effekt)

Auch die Änderung des Chelatsystems wirkt sich stark über das Zentral-

atom als cis-Effekt auf die Axialliganden aus. MO-Rechnungen zufolge ändert sich die Ladung des Zentralatoms in der Reihenfolge Salen (+0,338) $\approx$ BAE (+0,336) $\gg$ (DH)₂ (+0,288)¹¹¹). Parallel dazu verläuft die Änderung der chemischen Verschiebung bei den ⁵⁹Co-NMR-Spektren: CH₃Co(BAE) (-7,0·10³ ppm) $\approx$ CH₃Co(Salen)OH₂ (-7,2·10³ ppm) < CH₃(Co)py (-3,6·10³ ppm) (jeweils relativ zu K₃[Co(CN)₆] in gesättigter wäßriger Lösung)¹¹²), wobei allerdings in diesem Fall gleichzeitig die trans-ständige Base variiert wird.

3.2 Diskussion der IR-Spektren

Wie schon angedeutet, eignen sich zur Bestimmung der relativen Bindungsstärke eines Liganden IR-spektroskopische Untersuchungen. Dafür ganz besonders günstig sind Liganden mit charakteristischen Absorptionsfrequenzen wie z.B. Carbonyl, Nitrosyl, Hydrid, Cyanid, Isocyanid und Azid neben anderen Pseudohalogeniden. Voraussetzung für eine zur Feststellung einer Abstufung erforderlichen genauen Messung sind ausreichender Abstand der zu vermessenden Bande von anderen, genügende Intensität und geringe Halbwertsbreite; diese Bedingungen sind für die Messung der Absorptionsfrequenz der antisymmetrischen Azidschwingung $\nu_{as}N_3$ in den Kobalt-chelatkomplexen erfüllt.

Neben der antisymmetrischen Azid-valenzschwingung zwischen 2030 und 2005 cm⁻¹ läßt sich die mittelstarke symmetrische Azidschwingung bei etwa 1280 cm⁻¹ und in einigen Fällen die Deformationsschwingung δN_3 bei ungefähr 600 cm⁻¹ zuordnen (Abb.7).

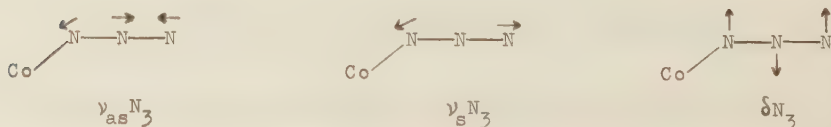


Abb. 7: Die Schwingungsfrequenzen des Azidliganden

Die $\nu_{\text{Co-N}}$ -Schwingung des Azids bei etwa $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ist neben der des Chelatliganden und evtl. der Base nicht eindeutig zu identifizieren.

Zusätzlich treten die für die trans-ständige Base und für den Chelatliganden charakteristischen Banden auf. Die ν_{OH} -Schwingung des freien Chelatliganden bei etwa 3200 cm^{-1} verschwindet bei der Koordination. Allgemein sinkt die Frequenz der $\nu_{\text{C=N}}$ -Schwingung des Chelatliganden bei der Koordination ab, wohl weil das Zentralatom durch Verminderung der Elektronendichte (π -Donorbindung

des Chelatliganden) (Abb.8) der C=N-Bindung die Bindungsordnung erniedrigt.

Die übrigen Schwingungen wie z.B. $\nu_{\text{M-N}}$, $\nu_{\text{M-O}}$, $\nu_{\text{C-N}}$ usw. lassen sich nicht mit Sicherheit zuordnen; lediglich bei den Cobaloximkomplexen lassen sich noch die Streckschwingungen $\nu_{\text{N-O}}$ bei etwa 1240 und 1090 cm^{-1} sowie die $\nu_{\text{Co-N}}$ -Schwingung (N vom Oxim) bei

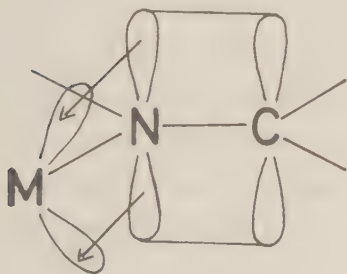


Abb. 8: σ - und π -Donorbindung der C=N-Gruppe an das Metall

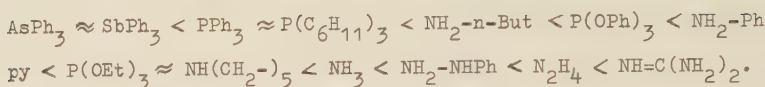
510 cm^{-1} angeben, während die Banden der intramolekularen Wasserstoffbrücken sehr breit und wenig intensiv sind und sich deshalb ihre Lage nicht genau messen läßt.

3.2.1 in Abhängigkeit von der trans-ständigen Base (trans-Effekt)

Der trans-Effekt der axialen Base macht sich durch eine Verschiebung der antisymmetrischen Azidschwingung $\nu_{\text{as N}_3}$ bemerkbar (Tab.5).

Die $\nu_{\text{as N}_3}$ -Absorptionsfrequenz (in KBr, der Lösungsmittel-"shift" ist

recht groß) nimmt bei Variation der Base wie folgt zu:



Aus der Reihe fällt $\text{NH}_2\text{-n-But}$ heraus. Folgende Schlüsse lassen sich aus dieser Abstufung ableiten:

- 1) Die Basen mit unbesetzten d-Orbitalen stehen am Anfang; sie sind zu π -Akzeptor-Bindungen befähigt und ermöglichen dadurch ein "Abfließen" von Elektronendichte vom Azid zum Zentralatom, wobei die $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ -Frequenz absinkt. *)
- 2) Die Phosphine sind schwächere Donoren als die Stickstoffbasen; sie geben deshalb weniger Ladung an das Zentralatom ab und schwächen dadurch die Donorwirkung des Azidliganden weniger ab als diese; es kann also mehr Elektronendichte vom Azid abgegeben werden, was wiederum ein Absinken der Absorptionsfrequenz zur Folge hat.
- 3) Anilin und Pyridin bewirken eine weniger starke kurzwellige Verschiebung der $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ -Frequenz als "einfache" Stickstoffbasen (mit Ausnahme von $\text{NH}_2\text{-n-But}$ und NMe_3), da sie schwache π -Akzeptoren sind.
- 4) Mit zunehmender Donorstärke der Stickstoffbasen steigt die $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ -Schwingung zu höheren Wellenzahlen an. ($\text{NH}_2\text{-NHPH}$ ist wegen des +M-Effektes des zweiten Stickstoffatoms ein stärkerer Donor als NH_3 , jedoch ein schwächerer als N_2H_4 wegen des "ziehenden" Effektes der Phenylgruppe; die starke Base $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ist ein guter Donor.)

Als Fazit gilt, daß 6-Donorstärke und π -Akzeptorfähigkeit der Base das Ausmaß der Ladungsübertragung vom Azid zum Zentralatom bestimmen (vergl. Abschnitt I/3.1.1). Die beiden Effekte lassen sich hier

*) Die Lage der $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ -Schwingung läßt unseres Erachtens keinen direkten Schluß auf die Bindungsstärke der N-N-Bindung zu; insbesondere geht hier auch der M-N-Winkel ein.

Base B	$\nu_{\text{as N}_3}$ [cm^{-1}]		$\nu_{\text{s N}_3}$ [cm^{-1}]
	in KBr	in CHCl_3	in KBr
AsPh_3	2004	2015	1279
SbPh_3	2005	2016	1277
PPh_3	2007	2016	1283
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	2005	2017	1288
$\text{P}(\text{OPh})_3$	2014	2022	1281
$\text{P}(\text{OEt})_3$	2022	2024	1292
$\text{P}(\text{n-But})_3 \cdot 1/2 \text{CHCl}_3$	2008	--	1285
$\text{PEt}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	2012	2018	1283
$\text{NH}_2\text{-n-But}$	2013	2018 ^{a)}	1290
$\text{NH}_2\text{-Ph}$	2018	2018 ^{a)}	1295
PY	2019	2019	1280
NMe_3	2015	--	1287
$\text{NH}(\text{CH}_2\text{-})_5$	2022	2021	1290
$\text{NH}(\text{CH}_2\text{-})_2 \cdot 1/2 \text{CHCl}_3$	2020	2026	1280
NH_3	2025	2025 ^{a)}	1280
$\text{NH}_2\text{-NHPH}$	2027	2017 ^{a)}	1296
N_2H_4	2034	2022 ^{a)}	1297
$\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$	2029	--	1282
--	2023	--	1300?
N_3^-	2032sch, 2010	2033sch, 2018	1283

Tab. 5: Schwingungsfrequenzen des Azidliganden von Cobaloximen in
 Abhängigkeit von der trans-ständigen Base B
^{a)} in DMSO

nicht trennen, jedoch wirken sie gegenläufig, d.h. größere σ -Donorstärke bewirkt eine Erhöhung, größere π -Akzeptorfähigkeit dagegen eine Erniedrigung der $\nu_{as N_3}$ -Frequenz.

Die symmetrische Azidschwingung ändert sich nicht in so eindeutiger Weise, aber doch weitgehend parallel zur antisymmetrischen.

3.2.2 in Abhängigkeit vom Chelatliganden (cis-Effekt)

Die Variation des Chelatsystems hat nur geringen Einfluß auf die Lage der $\nu_{as N_3}$ -Bande.

Die Absorptionen der triphenyl-phosphinhaltigen Komplexe liegen in dem Bereich 2003-2008 cm^{-1} , die der pyridinhaltigen jeweils höher im Bereich 2013-2019 cm^{-1} (in KBr) (Tab.6).

Die Unterschiede sind zu gering, um eine Abstufung angeben zu können; dies ist ein Hinweis darauf, daß sich die Wirkung des cis-Liganden nicht so sehr auf den Grundzustand erstreckt, sondern daß der cis-Ligand vielmehr den angeregten Zustand (Übergangszustand) beeinflusst¹¹²⁾.

Phosphinhaltige cis-Komplexe zeigen

$\nu_{as N_3}$ -Banden bei höheren Wellenzahlen als die entsprechenden trans-Verbindungen.

Im IR-Spektrum von Acylverbindungen macht sich der cis-Effekt stärker bemerkbar (Tab.7), so daß sich hier eine Abstufung nach sinkender Frequenz der $\nu_{C=O}$ -Schwingung, hervorgerufen durch wachsende Donorstärke des Chelatliganden beobachten ließ: $(DO)(DOH)pn > (DH)_2 > Salphen > Salen > o-HAen > BAE$ ¹¹⁾.

Ein Donorligand ($C_4H_6N_2$) in trans-Stellung läßt die $\nu_{C=O}$ -Frequenz gegenüber dem basenfreien Komplex absinken¹¹⁾; möglicherweise lie-

gen jedoch die basenfreien Komplexe dimer vor⁷⁹⁾.

Komplex	$\nu_{\text{as N}_3}$ [cm ⁻¹]	
	(in KBr)	(in CHCl ₃)
$(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$	2021, 2004	2030, 2014
$\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$	2007	2016
$\text{N}_3(\text{Co})\text{py}$	2019	2024
$\text{N}_3\text{Co}(\text{PH})_2\text{PPh}_3$	2007	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{NH})_2\text{PPh}_3$	2007	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salen})\text{PPh}_3$	2003	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salen})\text{py}$	2015	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salpn})\text{PPh}_3$	2007	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salbu})\text{PPh}_3$	2060sch, 2020	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{ABen})$	2035, 2013	2013
$\text{N}_3\text{Co}(\text{sal})_2\text{pn}$	2028	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	2007	2012
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{py}$	2013	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{o-HAen})\text{PPh}_3$	2008	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{BAE})\text{PPh}_3$	2004	2015
$\text{N}_3\text{Co}(\text{BAE})\text{py}$	2018	
cis- $\text{N}_3\text{Co}(\text{acac})_2\text{PPh}_3$	2023	
cis- $\text{N}_3\text{Co}(\alpha,\beta)\text{PPh}_3$	2018	

Tab. 6: $\nu_{\text{as N}_3}$ -Absorptionsfrequenzen in Abhängigkeit vom Chelatliganden

chel	$\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹] (in CH ₂ Cl ₂)	$\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹] (in CH ₂ Cl ₂ /C ₄ H ₆ N ₂ 95%)
(DO)(DOH)pn	-	1694
(DH) ₂	-	1690
Salphen	1730, 1689	1690
Salen	1725, 1684	1687
o-HAen	1716, 1675	1675
BAE	1712, 1675	1670

Tab. 7: $\nu_{C=O}$ -Schwingung von Acyl-komplexen in Abhängigkeit vom Chelatsystem¹¹⁾

4 Reaktionen am komplexgebundenen Azidliganden

Die koordinierte Azidgruppe ist zu einer Reihe von Reaktionen befähigt: Dazu zählen die Nitrosierung¹¹³⁻¹¹⁹⁾ (unter Bildung von N₂ und N₂O), die Spaltung der Bindung MN-N₂ mit CO^{120,121)} (unter Bildung von Isocyanato-komplexen, vergl. Curtius-Abbau), mit CS¹²²⁾ (unter Bildung von Isothiocyanaten), mit Säuren¹²³⁻¹²⁵⁾ (unter Bildung von Nitren-komplexen), die Photolyse¹²⁶⁻¹²⁸⁾ (unter Bildung von N₂) sowie die Cycloaddition^{129-132 f.)} (unter Bildung von heterocyclischen Ringen).

Letztere Reaktion wird in der vorliegenden Arbeit an Azido-kobalt-chelatkomplexen eingehend untersucht.

Einzelne 1,3-dipolare Cycloadditionen sind schon recht lange bekannt. Erst R.Huisgen führte sie als allgemeines Syntheseprinzip in der or-

ganischen Chemie ein¹³³⁾. So reagieren organische Azide als 1,3-Dipole mit einer Vielzahl von Mehrfachbindungssystemen zu Heterocyclen¹³⁴⁻¹³⁷⁾.

Auch Azido-komplexe von Platin und Palladium¹³⁸⁻¹⁴⁰⁾ sowie Kupfer¹²⁰⁾ gehen eine Reihe von Cycloadditionsreaktionen ein. Hier lassen sich bereits unter sehr milden Bedingungen Reaktionen durchführen, die bei ionischen oder organischen Aziden extreme Bedingungen erfordern oder überhaupt nicht ablaufen.

4.1 Umsetzungen mit Alkinen

Die Addition organischer Azide an Alkine zählt zu den ältesten Cycloadditionen; bereits 1893 setzte A. Michael Phenyl-azid mit Acetylen-dicarbon säure-dimethylester um¹⁴¹⁾. R. Huisgen et al. fanden^{136,142-144)}, daß sich organische Azide¹³⁴⁾ ebenso wie Triorganyl-silyl-^{145,146)}, -zinn-¹⁴⁷⁾ und -blei-azide¹⁴⁸⁾ meist glatt und in hohen Ausbeuten an die C-C-Dreifachbindung von Alkinen unter Bildung von Triazolen addieren.

Die Herstellung von 1,2,3-Triazolen mit freier NH-Gruppe, direkt aus Acetylenen und Stickstoffwasserstoffsäure, blieb jedoch wegen der Explosivität der Stickstoffwasserstoffsäure auf wenige Beispiele beschränkt¹⁴⁹⁻¹⁵³⁾.

Die hier beschriebenen Azido-kobalt-chelatkomplexe setzen sich mit elektronenarmen Alkinen unter sehr milden Bedingungen (ca. 20°C) zu Triazolato-komplexen um.

Andere Triazolato-komplexe wurden auch mit $P_2Pd(N_3)_2$ ^{154,155)} sowie kürzlich mit $cpFe(CO)_2N_3$ ¹⁵⁶⁾ erhalten. Bei einigen Alkinen gelingt die Cycloaddition in aprotischen Lösungsmitteln auch mit NaN_3 ¹⁵⁷⁾.

Dagegen erfordern die Reaktionen von Silylaziden¹⁴⁵⁾ sowie mit HN_3 ¹⁵⁷⁾ höhere Temperaturen und lange Reaktionszeiten.

Die direkte Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an Acetylen-dicarbon säure-ester liefert nur das Fumarsäure-ester-azid (Dimethyl-azido-fumarat)¹⁵⁸⁾.

Die hierfür angegebene Begründung¹³⁷⁾, nämlich daß in diesem Fall infolge sterischer Hinderung durch die voluminösen Alkoxy-Gruppen die cis-Konfiguration und damit die Cycloaddition nicht möglich sei, ist nicht zutreffend, denn sie geht an den Azido-komplexen ja glatt von statuten (s.u.). Vielmehr erfolgt der nucleophile Angriff der Stickstoffwasserstoffsäure leichter als die Cycloaddition, da sich dann die sterisch günstigere trans-Konfiguration ausbilden kann, der Energiegewinn also größer als bei der Triazolbildung ist. Im Falle der Azido-komplexe dagegen ist ein nucleophiler Angriff nicht möglich, weil dazu die stabile Metall-Azid-Bindung gespalten werden müßte; die Cycloaddition unter Bildung des cis-Produktes, des Triazols, läuft hier ohne weiteres ab. Wie sich am Molekülmodell zeigen läßt¹⁵⁹⁾, kann die sterische Hinderung durch Drehen der Carboxylat-Reste aus der Reaktions-ebene aufgehoben werden.

4.1.1 Beschreibung der Reaktionsprodukte

Mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie läßt sich nachweisen, daß sich das erwartete N(1)-substituierte Reaktionsprodukt in das N(2)-Isomere umgelagert hat (Abb.9), wie dies auch L.Birkhofer bei Silyl-aziden fand¹⁴⁵⁾. Für das Endprodukt findet man nämlich im NMR-Spektrum nur ein Signal für die sechs Protonen der beiden Methoxy-Gruppen bei $\tau = 6,2$ ppm.

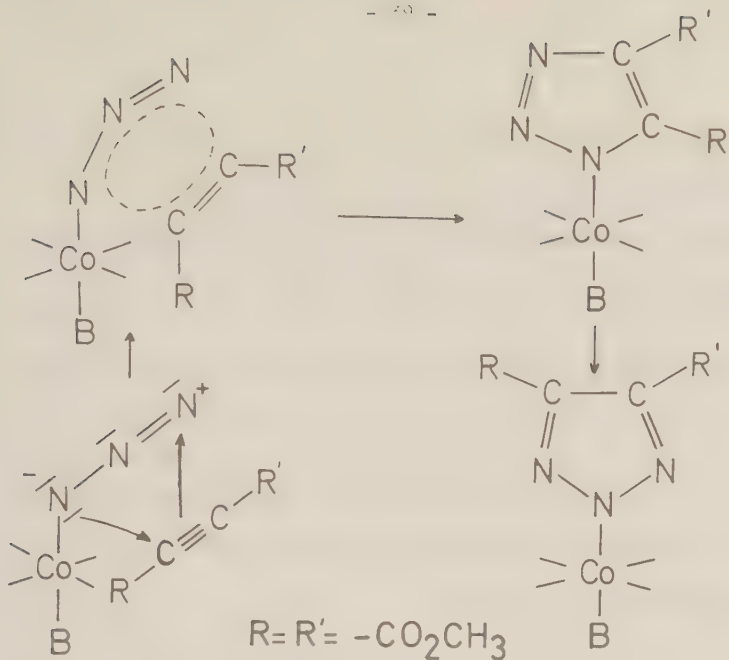


Abb. 9: Bildung der N(2)-substituierten (Oso-)Triazolato-kobalt-chelatkomplexe

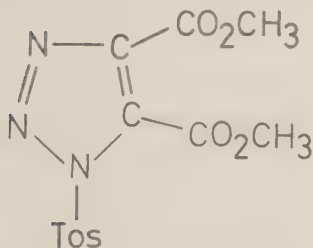


Abb. 10: 1-Tosyl-4,5-dimethoxycarbonyl-1,2,3-triazol als Vergleichssubstanz

Bei der Vergleichssubstanz 1-Tosyl-4,5-dimethoxycarbonyl-1,2,3-triazol ^{*)} (Abb.10) ist dieses Signal hingegen wie erwartet aufgespalten ($\Delta = 1,9 \text{ Hz}$), da sich die Protonen der beiden Methoxy-Gruppen in verschiedener chemischer Umgebung befinden.

^{*)} von Herrn Dr.G.Szeimies, Institut für Organische Chemie der Universität München, freundlicherweise zur Verfügung gestellt

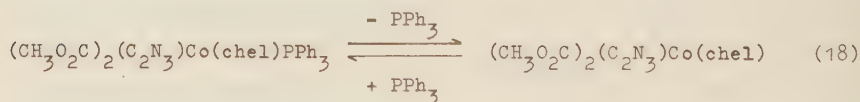
Die Reaktion von Phenyl-acetylen mit Silyl-azid liefert N(1)-substituiertes Triazol¹⁴⁵⁾.

Bei Komplexen mit Phosphinliganden läßt sich keine ³¹P-Kopplung der Methoxy-protonen feststellen (s. dagegen S.29).

Durch Cycloaddition mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester wurden die in Tab.8 aufgeführten Triazolato-komplexe in Substanz erhalten. Charakteristische IR-Absorptionen werden zwischen 830 und 770 cm⁻¹ (Triazol), bei etwa 1730 cm⁻¹ (ν_{C=O}-Schwingung der Estergruppe) und bei etwa 1250 cm⁻¹ (ν_{C-O}-Schwingung der Estergruppe) beobachtet (Tab.8). Die übrigen Schwingungen verschieben sich gegenüber dem entsprechenden Azido-komplex nur geringfügig.

Der Komplex mit der Base B = NH₃ (Umsetzung in DMSO als Lösungsmittel) fällt kurze Zeit nach dem Lösen in CHCl₃ als ein in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliches Chloroformaddukt aus.

Die Base B = PPh₃ wird nach der Cycloaddition leicht abgespalten: Dabei stehen in Lösung basenhaltiger und basenfreier Komplex miteinander im Gleichgewicht (Gl.18):



(chel = (DH)₂ ≈ Salphen < (PH)₂ < (NH)₂ < Salen < BAE; Anordnung nach zunehmender Bevorzugung der Koordinationszahl fünf)

Bei Zugabe von Triphenyl-phosphin zur Reaktionslösung verschiebt sich das Gleichgewicht nach links; dagegen wird beim Waschen der festen Verbindung die Base abgespalten.

Die Neigung, den fünffach koordinierten Komplex zu bilden, nimmt in

der in Gl.18^f angegebenen Reihenfolge zu (vergl. ¹¹⁾): Der Komplex mit $\text{chel} = (\text{DH})_2$ zeigt dazu nur geringe Neigung, weshalb er analysenrein erhalten wird; der Komplex mit $\text{chel} = \text{BAE}$ dagegen läßt sich nur basenfrei erhalten; aus der Reihe fällt der Komplex mit $\text{chel} = \text{Salphen}$ heraus, bei dem (hier) die Base nicht abgespalten wird und der deshalb ohne Umkristallisation und ohne Zugabe von Triphenyl-phosphin analysenrein anfällt.

Bei dem "Basengleichgewicht" macht sich der größere trans-Effekt des Triazols gegenüber dem Azid bemerkbar, denn mit diesem läßt sich ein Gleichgewicht wie in Gl.18 nicht beobachten, seine sechsfach koordinierten Komplexe sind stabil. Die Einstellung des Gleichgewichts in Abhängigkeit vom Chelatliganden ist auf dessen cis-Effekt zurückzuführen (vergl. Abschnitt I/3).

Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt auch mit den Basen $\text{B} = \text{AsPh}_3$, SbPh_3 , P(OPh)_3 , P(OEt)_3 und (nach erfolgter Cycloaddition) bei anderen Triazolen (s.u.). In vielen Fällen gestaltet sich deshalb eine analysenreine Gewinnung sowohl der basenhaltigen als auch der basenfreien Produkte schwierig, weil beide Verbindungen - die basenhaltige und die -freie - als Gemisch nebeneinander vorliegen; die erfolgreiche Cycloaddition läßt sich jedoch auch dann mit Hilfe des IR- und des NMR-Spektrums feststellen. Schließlich kann das Ausmaß der Basenabspaltung noch NMR-spektroskopisch durch Vergleich der Intensitäten der Signale des Chelatliganden und der Base ermittelt werden.

Die Base $\text{B} = \text{py}$ wird hier nicht abgespalten, weil sie wesentlich stärker gebunden ist (vergl. Basenaustausch, S.11).

Am besten lassen sich die Umsetzungsprodukte der beiden Diazidokomplexe $(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$ und $[(\text{N}_3)_2(\text{Co})]^-$ IR-spektroskopisch charakterisieren; bei ihnen reagieren beide Azidliganden (vergl.

Reaktionsprodukt	Lsgm. bei der Umsetzung	Bemerkungen
$(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)(Co)AsPh_3$	CH_2Cl_2	teilweise Basen- abspaltung
$(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)(Co)SbPh_3$	$CHCl_3$	
$(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)(Co)PPh_3$	abs. $CHCl_3$	einheitliches Produkt
$(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)(Co)P(OPh)_3$	$CHCl_3$	
$(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)(Co)NH_2-Ph$	DMSO	kristallisiert mit 1 DMSO
$(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)(Co)py$	abs. $CHCl_3$	Base ist sehr fest gebunden
$(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)(Co)NH_3$	DMSO	krist. aus $CHCl_3$ mit 1 $CHCl_3$ aus ³
$\left\{[(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)]_2(Co)\right\}^-$	EtOH	Kation: H^+ , Ph_4As^+ , zusätzl. Aquo-Kompl.
$(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)Co(PH)_2PPh_3$	$CHCl_3$	teilweise Basen- abspaltung
$(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)Co(NH)_2PPh_3$	$CHCl_3$	teilweise Basen- abspaltung
$[(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)]_2Co[(DO)(DOH)pn]$	DMSO	einheitliches Produkt
$(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)Co(Salen)$	CH_2Cl_2	völlige Basen- abspaltung
$(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)Co(Salphen)PPh_3$	CH_2Cl_2	einheitliches Produkt
$(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)Co(BAE)$	$CHCl_3$	starke Basenab- spaltung
$(H_3CO_2C)_2(C_2N_3)Co(BAE)py$	$CHCl_3$	teilweise Base- abspaltung

Tab. 8: Cycloadditionsprodukte der Umsetzung von Azido-kobalt-chelat-
sche IR-Absorptionsfrequenzen sowie T-Werte der NMR-Spektren

IR-Absorptionsfrequenzen [cm ⁻¹]			T-Werte [ppm]	Verhältnis der Signale
Triazolschwingungen	Esterschwingungen ν _{C=O} ν _{C-O}			
825, 800, 775	1730	1292		
830, 801, 775	1737	1299		
827, 798, 773	1737	1296	2,58;6,21;7,58	15:6:12
828, 798, 775	1737	1295	2,92;6,26;7,92	15:6:12
838, 823, 803	1727+1692	1298		
825, 805, 779	1725	1245	6,22;7,63	6:12
832, 805, 776	1729	1243		
831, 802, 794	1717+1739	1240	(CHCl ₃ -Addukt)	
828,799+792,771	1709+1734	1295	(AsPh ₄ ⁺)	
837+831,803,771	1702+1725	1298	(OH ₂) ⁺	
826, 800, 775sch	1730	1292	2,17;6,28	35:5,7
825, 801, 775	1730		2,31;6,28;6,92+ 8,26	4,7:6
829, 998, 772	1740	1293		
828, 798, 775sch	1730		2,72;6,31	8:6
822, 798, 775sch	1712+1732		2,63;6,43	26,9:6
825, 798, 775	1718+1742			

komplexen mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester und charakteristi-

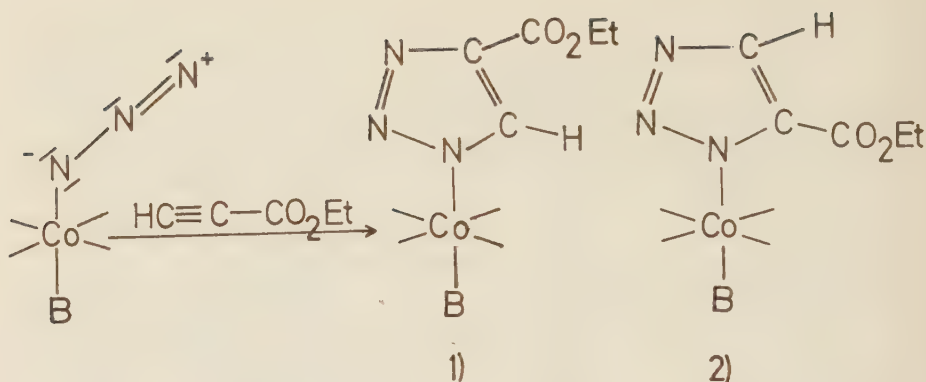


Abb. 11: Umsetzung von Azido-kobalt-chelatkomplexe mit Propiol-säure-äthylester

Reaktionsprodukt	Lsgm. bei der Umsetzung	Bemerkungen
$\text{H}(\text{EtO}_2\text{C})(\text{C}_2\text{N}_3)(\text{Co})\text{NH}_2\text{Ph}$	CHCl_3	reine Verb., 90 d
$\text{H}(\text{EtO}_2\text{C})(\text{C}_2\text{N}_3)(\text{Co})\text{py}$	CHCl_3	Reaktionszeit reine Verb., 29 d
$\text{H}(\text{EtO}_2\text{C})(\text{C}_2\text{N}_3)(\text{Co})\text{NH}_3 \cdot \text{DMSO}$	DMSO	Reaktionszeit enthält 1 DMSO
$\text{H}(\text{EtO}_2\text{C})(\text{C}_2\text{N}_3)(\text{Co})\text{SbPh}_3$	CHCl_3	teilweise Basen- abspaltung
$\text{H}(\text{EtO}_2\text{C})(\text{C}_2\text{N}_3)(\text{Co})\text{PPh}_3$	CHCl_3	teilweise Basen- abspaltung
$\text{H}(\text{EtO}_2\text{C})(\text{C}_2\text{N}_3)(\text{Co})\text{P(OPh)}_3$	CHCl_3	teilweise Basen- abspaltung
$\text{AsPh}_4\{\{\text{H}(\text{EtO}_2\text{C})(\text{C}_2\text{N}_3)\}_2(\text{Co})\}$	EtOH	reine Verb., beide Azidgruppen reagieren
$\text{H}(\text{EtO}_2\text{C})(\text{C}_2\text{N}_3)\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	CH_2Cl_2	reine Verb., keine Basenabspaltung
$\text{H}(\text{EtO}_2\text{C})(\text{C}_2\text{N}_3)\text{Co}(\text{Salphen})\text{py} \cdot \text{CHCl}_3$	CHCl_3	reine Verb., durch Basenaustausch
$\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Co}(\text{Salen})\text{PPh}_3$	CHCl_3	Substitution statt Cycloaddition

Tab. 9: Reaktionsprodukte der Umsetzung von Azido-kobalt-chelat-
IR-Absorptionsfrequenzen sowie J-Werte der NMR-Spektren

Umsetzung mit ¹³Csonitrilen, Abschnitt I/4.4); die Triazolschwingungen, die sonst im IR-Spektrum häufig von Absorptionen der Base überdeckt sind (evtl. auch von denen des Chelatliganden), lassen sich hier sehr leicht zuordnen.

Die Verbindungen können auch in größerer Menge hergestellt werden, da sich die Azido-komplexe gefahrlos handhaben lassen.

Auch bei der Umsetzung mit Propiolsäure-äthylester entstehen Triazolato-komplexe (Abb.11). Die Reaktion verläuft erheblich langsamer als beim Acetylen-dicarbonester (s.u.), wobei die in Tab.9 aufgeführten Verbindungen erhalten wurden.

Triazolschwingungen	IR-Absorptionsfrequenzen [cm ⁻¹]		J-Werte [ppm]	Verhältnis der Signale
	Esterschwingungen ν _{C=O} ν _{C-O}			
850, 779	1712	1241,1091	2,82;5,84;6,56; 7,78;8,74	-:2:2:12:3
830, 775	1730	1236,1090	2,75;5,75;7,78; 8,70	-:2:12:3
829, 745	1705	1242,1092		
- , 778	1720	1238,1087		
838, 781	1730	1242,1096		
842, 831, 777	1723sch, 1709	1242,1231, 1092,1078		
808, 778	1720	1227,1090		
"	"	"	2,50;5,83;8,84	18,8:3:2,08
2114 (ν _{C≡C})	1712	1197,1105?		

komplexen mit Propiol-säure-äthylester und charakteristische

Mit spektroskopischen Methoden läßt sich hier nicht unterscheiden, welches Produkt (1 oder 2) entstanden und ob Isomerisierung zum N(2)-substituierten Komplex eingetreten ist; für Messungen mit Hilfe der ^{14}N -NMR-Spektroskopie reichte die Löslichkeit nicht aus (für das N(1)-substituierte Produkt wären drei gleich intensive Signale zu erwarten, für das N(2)-substituierte zwei Signale im Verhältnis 2:1)

Der Ladungsverteilung am Propiolsäure-ester zufolge, für den man eine Beteiligung der Grenzstruktur $\text{HC}=\text{C}=\overset{+}{\text{C}}\overset{-}{\text{OEt}}$ formulieren kann, sollte überwiegend das Produkt 1 entstehen (Abb.11), das zudem noch sterisch begünstigt ist.

Im IR-Spektrum treten Absorptionen des Triazolrings zwischen 850 und 750 cm^{-1} , der Estergruppe bei etwa 1720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) und 1240, 1090 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) auf; im NMR-Spektrum findet man Signale bei $\tau = 8,7$ ppm (Triplett) und bei $\tau = 5,8$ ppm (Quartett) der Estergruppe im Verhältnis 3:2 neben denen des Chelatliganden und der trans-ständigen Base; das Ringproton wird nicht aufgefunden (Tab.9).

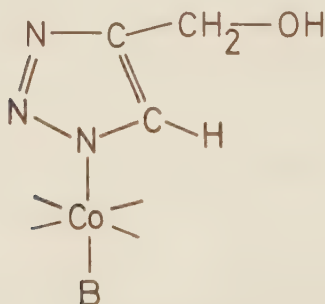


Abb. 12: Cycloadditionsprodukt der Umsetzung mit Propargylalkohol (bei chel = (DH)₂, Salphen und B = PPh₃)

Die Triazolbildung bei den Cobaloximen mit den Basen B = SbPh₃, PPh₃, P(OPh)₃ wurde IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen; die Base war hier jeweils teilweise abgespalten (s.o. mit ADD). Mit Propargylalkohol geht die Cycloaddition sehr langsam von-statten (s.u.). Die Reaktionsprodukte wurden nicht näher untersucht, jedoch weist das Auftreten der Triazolban-

den bei 807 und 723 cm^{-1} auf das in Abb.12 angegebene Produkt hin, wobei auch hier unklar ist, welches Isomere vorliegt.

Die Umsetzung mit dem C-H-aciden Propinaldiacetat $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OAc})_2$ ver-

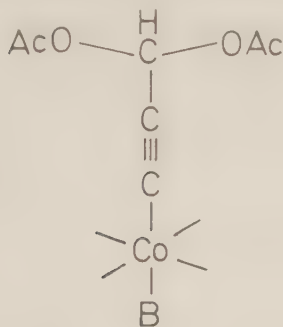


Abb. 13: Acetylid-komplex aus der Umsetzung mit Propinal-diacetat (chel = $(\text{DH})_2$, B = py; chel = Salphen, B = PPh_3)

läuft unter Substitution von Azid gegen Acetylid. Auch die Reaktion dieser Verbindung mit Trimethyl-silyl-azid lieferte kein Cycloadditionsprodukt¹⁶⁰⁾.

Der Komplex $(\text{AcO})_2\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Co}$ (Salphen) PPh_3 läßt sich im IR-Spektrum durch die $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingung bei 2101 cm^{-1} und Acetatbanden bei 1754 und 1737 cm^{-1} charakterisieren.

Sehr rasche Um-



Abb. 14: Acetylid-komplexe aus der Umsetzung mit Propinal (chel = $(\text{DH})_2$, B = py; chel = Salphen, B = PPh_3 ; chel = $(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}$, B = $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{O}$)

setzung erfolgte auch mit Propinal zum Substitutionsprodukt (Abb.14) (s.u.). Unter Wärmetönung wurde Gasentwicklung beobachtet (Zerfall von HN_3). Bei der Reaktion des Diazidokomplexes $(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$ werden beide Azidgruppen durch Acetylid substituiert; im IR-Spektrum treten für die Acetylengruppe eine $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwin-

gung bei 2108 cm^{-1} und für die konjugierte Carbonylgruppe eine $\nu_{\text{C=O}}$ -Absorption bei 1682 cm^{-1} auf.

Mit den Acetylderivaten 1-Brom-propin-2, 1,4-Dichlor-butin-2, Phenyl-acetylen und dem Inamin $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-NEt}_2$ reagiert die koordinierte Azidgruppe in den Komplexen $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$ nur sehr langsam (IR-Spektrum!); die Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert.

4.1.2 kinetische Verfolgung der Umsetzungen

Wie sich bei den präparativen Umsetzungen verschiedener Azido-kobalt-chelatkomplexe mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester qualitativ zeigte, erfolgt die Reaktion unterschiedlich rasch. Zur näheren Bestimmung wurden kinetische Messungen der Triazolbildung in Abhängigkeit von der trans-ständigen Base B, dem Chelatliganden chel und dem Alkin ausgeführt; dazu wird der jeweilige Azido-komplex in CHCl_3 als Lösungsmittel mit dem entsprechenden Alkin im Überschuß unter Bedingungen pseudoerster Ordnung bei konstanter Temperatur umgesetzt. Die Geschwindigkeit der Umsetzung wurde anhand der Abnahme der Intensität der antisymmetrischen Azidschwingung verfolgt (vergl. ^{161,162}).

Die Extinktion der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingung verschiedener Azido-komplexe wurde bei verschiedenen Konzentrationen gemessen, um zu überprüfen, ob das Lambert-Beer'sche Gesetz $-dI = \epsilon_{\nu} \cdot c \cdot I \cdot dl$, daraus $E = \epsilon \cdot c \cdot l$. (mit I , der durchgelassenen Strahlungsintensität; ϵ_{ν} , dem von der Wellenlänge abhängigen Extinktionskoeffizienten; l , der Schichtdicke; c , der Konzentration der Lösung; E , der Extinktion) für den während der Umsetzung zu messenden Konzentrationsbereich Gültigkeit besitzt. Außerdem wurde überprüft, ob die $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingung während der Reaktion lagekonstant blieb.

4.1.2.1 in Abhängigkeit von der Base (trans-Effekt)

Eine Reihe von Azido-cobaloximen $N_3(Co)B$ wurde mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester umgesetzt. In Abhängigkeit von der Base B ließ sich eine starke Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit feststellen; die Reaktivität nimmt ab in der Reihenfolge $PPh_3 > P(C_6H_{11})_3 \gg P(OEt)_3 > P(OPh)_3 \approx NH(CH_2)_5 \approx SbPh_3 \approx AsPh_3 \approx py$ (Tab.10).

B =	PPh_3	$P(C_6H_{11})_3$	$P(OEt)_3$	$P(OPh)_3$	$NH(CH_2)_5$	$SbPh_3$	$AsPh_3$	py
$k [sec^{-1}]$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$

Tab. 10: FG-Konstanten der Umsetzung von $N_3(Co)B$ mit ADD in $CHCl_3$ bei $22^\circ C$

Es ergeben sich zwei Gruppen, die einen erstaunlichen Reaktivitätsunterschied aufweisen: Die Komplexe mit den Phosphinbasen PPh_3 und $P(C_6H_{11})_3$ reagieren wesentlich rascher als die anderen. Die Komplexe der zweiten Gruppe zeigen nur geringe Unterschiede, die bereits in der Größenordnung der Meßungenauigkeit liegen. Im einzelnen läßt sich folgendes feststellen:

- 1) Die Komplexe mit den Phosphinbasen PPh_3 und $P(C_6H_{11})_3$ reagieren wesentlich rascher als die mit den Stickstoffbasen py und $NH(CH_2)_5$, obwohl diese die größere σ -Donorstärke besitzen; wie spektroskopische Untersuchungen⁷⁷⁾ gezeigt haben, wird die Bindung zum sechsten Liganden (hier Azid) bei zunehmender Donorstärke der trans-ständigen Base geschwächt; die aktivierende Wirkung des Metalls auf die Azidgruppe - wie immer diese auch aussehen mag - wird dadurch verringert. Entscheidend für die hohe Reaktivität

scheint neben einer gewissen Donorstärke das Akzeptorvermögen der trans-ständigen Base zu sein; auch die Azidgruppe in dem Platin-komplex $\text{trans}-(\text{NC})\text{P}_2\text{PtN}_3$ erweist sich als sehr reaktiv¹⁶³⁾.

2) Überraschend reagieren Komplexe mit Phosphiten sowie mit Triphenylarsin und -stibin erheblich langsamer als die Komplexe mit Phosphinen, welche die stärkeren Donoren und Akzeptoren sind.

Insgesamt ergibt sich keineswegs ein einfaches Bild. Die Abstufung der Reaktivität entspricht nicht der spektroskopischen Reihe der Liganden¹⁶⁴⁾.

Bei den Phosphinbasen scheint gerade ein für die Umsetzung optimales Donor-/Akzeptor-Verhältnis erreicht zu sein.

Zu beachten ist, daß für die Cycloaddition die Verhältnisse im Übergangszustand ausschlaggebend sind.

Während der Messung konnte keine Änderung der Lage der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Frequenz (Meßgenauigkeit $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden, die Hinweis auf eine Abdissoziation der Phosphinbasen gewesen wäre; auch die Zugabe der Phosphinbase in großem Überschuß zur Reaktionslösung ergab keinen Unterschied bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit. Außerdem ließen sich bei präparativen Ansätzen (s.o.) die phosphinhaltigen Produkte gewinnen.

4.1.2.2 in Abhängigkeit vom Chelatliganden (cis-Effekt)

Ebenso große Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit ergeben sich bei Änderung des Chelatliganden. Die Reaktivität nimmt zu in der Reihenfolge $(\text{DH})_2 < (\text{NH})_2 < \text{Salphen} \approx \text{Salen} \ll \text{BAE}$ (Tab.11). Diese Abstufung läßt sich mit der Komplexstabilität korrelieren, die Ausdruck der Bindungsstärke der Metall-Chelat-Bindung und da-

chel	(DH) ₂	(NH) ₂	Salphen	Salen	BAE
k sec ⁻¹	7,7·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	9,8·10 ⁻³	8,4·10 ⁻³	1,5·10 ⁻¹

Tab. 11: RG-Konstanten der Umsetzung der Komplexe N₃Co(chel)PPh₃
mit ADD bei 25°C in CHCl₃

mit der Donorstärke des Chelatliganden ist: Die Stabilitätskonstanten der planaren Kobalt-(II)-Komplexe ändern sich in der Reihenfolge (acac)₂ << (α,β)₂ < (DH)₂ ≈ (PH)₂ < (NH)₂ << BAE des Chelatsystems²⁾. Die Acidität der Chelatliganden nimmt mit wachsender Donorstärke des Chelatsystems ab: (DO)(DOH)pn > (DH)₂ > Salphen > Salen > o-HAen¹¹⁾. Die Elektronendichte am Metall nimmt mit zunehmender Donorstärke des Chelatliganden zu (vergl. cis-Effekt, S.25 f.).

Diese Eigenschaften werden am stärksten durch die Art und Anordnung der Donoratome des Chelatliganden beeinflusst, weil diese die elektronische Struktur am deutlichsten verändern: MO-Berechnungen weisen abnehmende Stabilität der Komplexe (und zunehmende positive Ladung am Zentralatom) in Abhängigkeit von den Donoratomen N₄ > cis-N₂O₂ ≈ trans-N₂O₂ > O₄ nach¹¹¹⁾.

Auch auf die Base B wirkt sich der cis-Effekt des Chelatliganden aus: In der gleichen Reihenfolge wie oben angegeben (DO)(DOH)pn ≈ (DH)₂ << Salphen ≈ Salen < o-HAen < BAE¹¹⁾ wird die Base B leichter und schneller abgespalten.*)

*) Die Neigung, axiale Liganden zu koordinieren, nimmt bei Nickelchelatkomplexen gleichfalls in der Reihenfolge zunehmender Donorstärke des Chelatliganden ab¹¹¹⁾.

4.1.2.3 in Abhängigkeit vom eingesetzten Alkin

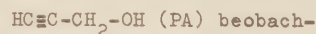
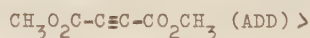
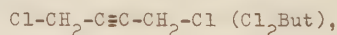
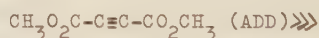
Auch die Variation des als Dipolarophil eingesetzten Alkins macht sich deutlich in einer Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar (Tab.12 und 13).

Alkin	ADD	Propinal	PSÄ	Cl ₂ But	PA
k sec ⁻¹	1,1·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²	2,9·10 ⁻³	9,3·10 ⁻⁶	2,5·10 ⁻⁵

Tab. 12: RG-Konstanten der Umsetzung von N₃Co(Salphen)PPh₃ in CH₂Cl₂ mit verschiedenen Alkinen bei 25°C

Alkin	ADD	PSÄ
k sec ⁻¹	8,4·10 ⁻³	4,8·10 ⁻³

Dabei wird eine Abnahme der Reaktivität in der Reihenfolge



umso rascher, je elektronenärmer die C-C-Dreifachbindung ist:

- 1) Die zwei Estergruppen des Acetylen-dicarbonssäure-esters wirken stark "elektronenziehend"; es ergibt sich die größte gemessene Reaktionsgeschwindigkeit.
- 2) Das 1,4-Dichlor-butin-2 reagiert demgegenüber sehr viel langsamer; die auf die Dreifachbindung folgenden Kohlenstoffatome sind sp³-

hybridisiert (s. auch ¹⁶⁵), zusätzlich macht sich der dem elektronenziehenden induktiven (-I-) Effekt entgegenwirkende elektromenschiebende mesomere (+M-) Effekt der Chloratome bemerkbar. Das gleiche gilt für den Vergleich zwischen Propiolsäure-ester (deutlich elektronenreicher als ADD) und Propargyl-alkohol.

- 3) Eine Sonderstellung nimmt das Propinal ein: Es reagiert fast ebenso rasch wie der Acetylen-dicarbonensäure-ester, jedoch unter Substitution des Azids (vergl. S.47).

Auch mit den C-H-aciden Verbindungen Propiolsäure-ester, 1-Brompropin-2 und Propinaldiacetat tritt bei einigen Komplexen neben der Cycloaddition Substitution auf; die große Stabilität des Endprodukts mit Co-C-Bindung begünstigt diese Reaktionen.

Bemerkenswert ist schließlich die Beobachtung, daß die Reaktionen in Chloroform rascher als in Aceton ablaufen; dies könnte in der besseren Stabilisierung des 1,3-Dipols (im Übergangszustand) durch das polarere Aceton (Dipolmoment $\mu_{\text{CHCl}_3} = 1,01 \text{ D}$; $\mu_{\text{Aceton}} = 2,88 \text{ D}^{166}$) begründet sein (vergl. auch ¹⁶⁷), die eine rasche Abreaktion hemmt.

4.1.3 Überlegungen zum Mechanismus

Die Cycloaddition eines koordinierten 1,3-Dipols dürfte ähnlich wie die eines durch einen organischen Rest substituierten verlaufen; dafür sprechen einige der oben dargestellten Befunde.

Sofern die Reaktion einstufig ist, sollte sie über einen "Zweiebenen-Orientierungskomplex"¹⁶⁸ (Abb.15) ablaufen; dazu muß sich die Azidgruppe während des Aktivierungsprozesses abbeugen.

Die beiden Reaktionspartner treten zu einer heterocyclischen Verbin-

dung zusammen, wobei zwei neue σ - auf Kosten von zwei π -Bindungen gebildet werden.

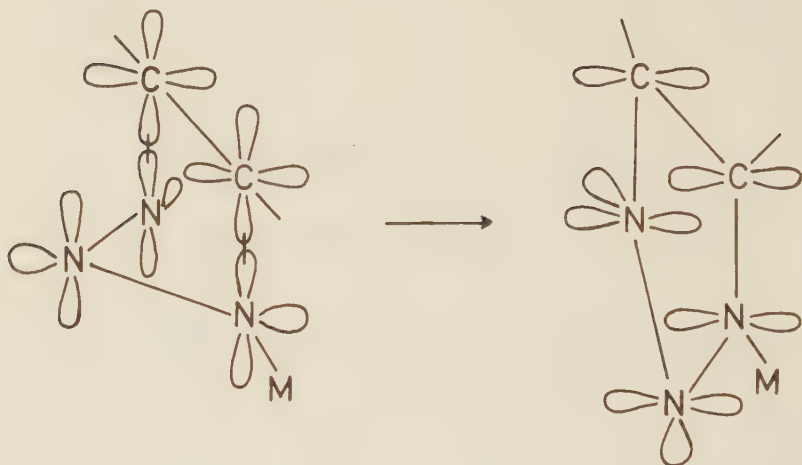


Abb. 15: Cyclisierungsschritt von Azid und Alkin

Eine direkte Wechselwirkung des Metalls mit dem reagierenden Alkin ist nicht anzunehmen, weil die Chelatkomplexe koordinativ gesättigt sind und sterische Gründe gegen eine Erhöhung der Koordinationszahl sprechen.

Ein zweistufiger Reaktionsablauf wäre daher (durch das Metall) nicht begünstigt, läßt sich aber prinzipiell nicht ausschließen (vergl. Einfluß des Lösungsmittels, S.53), zumal nicht feststeht, ob die Reaktion stereospezifisch abläuft (s. Abschnitt I/4.2).

4.1.4 Abspaltung des koordinierten Triazols

Für die Abspaltung eines anionischen, an das Kobaltatom koordinierten Restes R (R = Pseudohalogenid, Triazol, Tetrazol, Alkyl, Aryl) gibt es eine Reihe von Möglichkeiten:

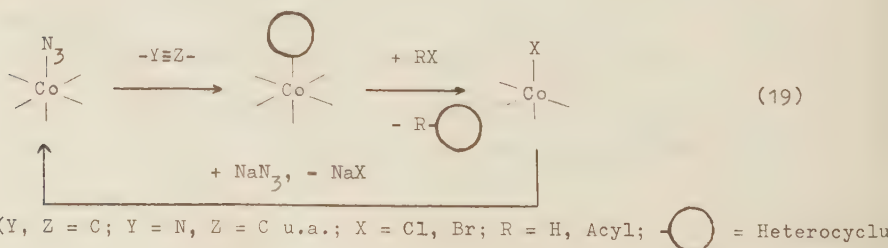
- 1) mit $\text{Cr}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$.- Hierdurch wird das Zentralatom zum Co^{2+} reduziert und durch Ni^{2+} aus dem Chelatsystem verdrängt¹⁶⁹⁾; RH wird dabei freigesetzt.
- 2) mit Mercaptanen $\text{R}'\text{SH}$.- Es bildet sich der Mercapto-komplex unter Austritt von RH ⁸⁾.
- 3) durch Reduktionsmittel (H_2/Pd und NaBH_4).- Das Zentralatom wird reduziert und RH tritt aus¹⁷⁰⁾.
- 4) mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren.- Der Halogeno-kobalt-chelatkomplex entsteht unter Verdrängung von RH ⁶⁹⁾.
- 5) mit Jod.- Unter Bildung des Jodo-komplexes entsteht RJ ⁶⁹⁾.
- 6) durch Erhitzen oder durch Photolyse.- Der Komplex zersetzt sich (als Zwischenstufe bildet sich der Co^{II} -Chelatkomplex) unter Abspaltung des stabilen RH ⁶⁹⁾.
- 7) durch Photolyse unter Zusatz von CN^- im Überschuß.- R^- wird durch CN^- verdrängt⁶⁹⁾.
- 8) mit Quecksilber-(II).- Der Rest R wird auf das Quecksilber übertragen¹⁷¹⁾.
- 9) mit Acyl-halogeniden.- Der acylierte Rest wird unter Bildung des Halogeno-komplexes (bzw. unter Zersetzung) abgespalten.

Für verschiedene Reste R haben sich jeweils verschiedene Abspaltungsmethoden bewährt, abhängig davon, welche Eigenschaften diese im einzelnen aufweisen (Bindungsstärke der R-M-Bindung, Stabilität der austretenden Verbindung RH usw.).

Triazolato-komplexe werden beim Einwirken von äthanolischer Salzsäure (Nr.4) zerstört; eine Isolierung des Triazols aus den öligen Zersetzungsprodukten ist sehr schwierig; leichter ist sie nach der Umsetzung einer Acetonlösung mit konzentrierter Salzsäure, wobei man neben dem Triazol den Chloro-komplex erhält; noch günstiger ist die Verwendung von Bromwasserstoffsäure.

Bei der Abspaltung des Triazols mit Acetyl-chlorid (Nr.9) wird ebenfalls der Komplex zerstört (beim Arbeiten ohne Lsgm.) und man erhält bei Feuchtigkeitsausschluß das sehr hydrolyseempfindliche acetylierte Triazol (bei der Umsetzung mit ADD liegt die ν_{Acetyl} -Schwingung bei 1790 cm^{-1}), das rasch zum freien Triazol (1- oder 2-Hydro-4,5-methoxycarbonyl-1,2,3-triazol) hydrolysiert wird.

Wegen der leichten Zugänglichkeit, der milden Reaktionsbedingungen, der geringen Kosten der Kobalt-komplexe und der gefahrlosen Handhabung der Azido-verbindungen wäre daran zu denken, die Cycloadditionen an den Azido-kobalt-chelatkomplexen zu einer neuen Methode auszubauen, am besten mit polymerer Base oder polymerem Chelatsystem, da sich solche bequem verwenden und umsetzen lassen; Vorversuche dazu wurden bereits unternommen (vergl. auch ^{155,172}). Bei der Abspaltung des gebildeten Heterocyclus (Triazol, Tetrazol-s.u.) ist darauf zu achten, daß der Komplex nicht zerstört wird (s.o.); die Bildung des Halogeno-komplexes (Nr.4, 9) ermöglicht einen katalytischen Prozeß, da sich das Halogenid leicht durch Azid substituieren läßt (s.S.11) (Gl.19):



4.2 Umsetzungen mit Olefinen

Organische Azide reagieren mit elektronenarmen Olefinen wie Enaminen und Enoläthern^{134,173,174}) sowie mit gespannten Olefinen^{134,137,175}) zu Triazolinen (Gl.20), während "einfache" Olefine nur sehr langsam oder überhaupt nicht reagieren^{134,135,176-178}).

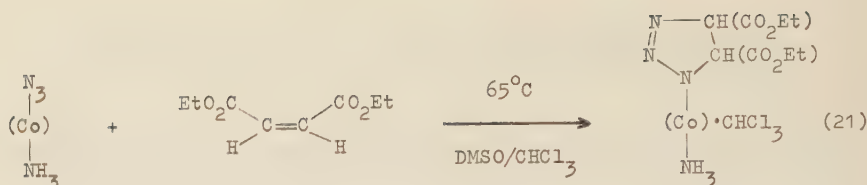


Die entstehenden Δ^2 -Triazoline sind thermolabil und basenempfindlich; unter Abspaltung von Stickstoff können sich die entsprechenden Aziridine bzw. als offenkettige Produkte die entsprechenden Enamine bilden¹⁷⁹).

Eine Reihe von Olefinen läßt durch das allmähliche Verschwinden der $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ -Schwingung im IR-Spektrum eine Reaktion mit Azido-kobalt-chelatkomplexen erkennen. Der erwähnten Thermolabilität wegen empfiehlt sich eine Umsetzung bei Raumtemperatur, wobei z.T. sehr lange Reaktionszeiten in Kauf zu nehmen sind; bei höherer Temperatur treten nur nicht näher definierbare Zersetzungsprodukte auf (z.B. bei $\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$ mit Maleinsäure-anhydrid, Acryl-ester, Acryl-nitril, Benzochinon und dimerem Cyclopentadien in siedendem CHCl_3 und bei $\text{N}_3(\text{Co})\text{NH}_3$ sowie $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$ mit Acryl-ester, Benzochinon und dimerem Cyclopentadien in DMSO bei 65°C).

4.2.1 Beschreibung der Reaktionsprodukte

Lediglich mit Maleinsäure-ester konnte ein analysenreines Produkt erhalten werden (Gl.21):



Nähere Untersuchungen der Struktur der gebildeten Verbindung waren deren Unlöslichkeit wegen nicht möglich; im IR-Spektrum ließen sich folgende Absorptionen zuordnen: $\nu_{\text{C=O}}$ bei 1742, $\nu_{\text{N=N}}$ bei 1634 und $\nu_{\text{C-O}}$ bei 1203, 1044 cm^{-1} ; die Analysen belegen das Vorliegen des Chloroformadduktes.

Bei der Umsetzung von $\text{N}_3(\text{Co})\text{NH}_3$ mit Maleinsäure-anhydrid (21 d bei RT) und Acrolein (81 d Reaktionszeit) sowie von $\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$ mit Acryl-ester (130 d bei RT) wurden Produkte mit unbefriedigenden Analysenwerten erhalten.

Die Unlöslichkeit und die leichte Zersetzlichkeit der Triazolinato-komplexe macht Untersuchungen, ob die Reaktion stereospezifisch abläuft und in welcher Orientierung sie verläuft, sehr schwierig.

4.2.2 kinetische Untersuchung

Dipolarophil	ADD	MSD	Der Maleinsäure-dimethyl- ester (MSD) reagiert mit dem Komplex $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$ er- heblich langsamer als der
$k \text{ sec}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	

Tab. 14: Vergleich der RG-Konstanten Acetylen-dicarbonsäure-ester von ADD und MSD mit $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$ in CH_2Cl_2 bei 25°C (ADD) (Tab.14). Der Grund dafür dürfte darin zu suchen sein, daß der Maleinsäure-ester elektronenreicher als der Acetylen-dicarbonsäure-ester ist (ver-

gl.¹⁶⁵⁾. Der große Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt, wie empfindlich das System auf elektronische Änderungen reagiert. Beim Fumarsäure-ester läßt sich im Gegensatz zu Umsetzungen mit organischen 1,3-Dipolen¹⁶⁸⁾ keine größere Reaktionsgeschwindigkeit erkennen.

4.3 Umsetzungen mit Nitrilen

Komplexe Metallazide¹³⁰⁾ - z.B. Palladium-(II)-azido-komplexe¹⁸⁰⁾ - binäre Metallazide¹⁸¹⁻¹⁸⁴⁾ und Silyl-azide¹⁸⁵⁾ reagieren unter milden Bedingungen mit Nitrilen R-CN in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu Tetrazolen (Gl.22):



Ähnlich wie organische Azide^{186,187)} lassen sich Azido-kobalt-chelatkomplexe nur mit sehr elektronenarmen Nitrilen umsetzen; dieser Befund spricht neben anderen Ergebnissen (s.o., z.B. Leitfähigkeitsmessungen) eindeutig für eine kovalente Bindung zwischen Azid und Kobalt, denn Benzonitril und Acetonitril lassen sich ohne weiteres mit Lithium-¹⁸¹⁾ bzw. Natriumazid¹⁸⁴⁾ zur Reaktion bringen, während die Azido-kobalt-chelatkomplexe auch nach Monaten keine Reaktion mit diesen Nitrilen erkennen lassen.

Für die Reaktion von koordinativ ungesättigten Azido-komplexen wurde eine Aktivierung des Nitrils durch Ausbildung einer σ -Donorbindung zum Metall (als Zwischenstufe) diskutiert¹⁶⁷⁾. Eine ähnliche kata-

lytische Wirkung des Zentralatoms kommt für die koordinativ gesättigten Kobalt-chelatkomplexe nicht in Frage: Eine Erhöhung der Koordinationszahl ist aus sterischen Gründen und wegen der geringen Größe des Kobaltatoms auszuschließen; eine Substitution der trans-ständigen Base durch das Nitril (vergl. Abschnitt I/4.4, Umsetzungen mit Isonitrilen) ist aufgrund der geringen Donorstärke der Nitrile nicht in Betracht zu ziehen.

4.3.1 qualitativ festgestellte Reaktionsabstufung

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Azido-kobalt-chelatkomplexen mit Nitrilen hängt stark von der eingesetzten Nitrilkomponente ab: Mit zunehmender Elektronendichte der Nitrilgruppe sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit rasch in der Reihenfolge $\text{CF}_3\text{-CN} > \text{EtO}_2\text{C-CN} \gg \text{NC-CH}_2\text{-CN} > \text{CH}_2=\text{CH-CN} \gg \text{EtO}_2\text{C-CH}_2\text{-CN} > \text{o-NC-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$ ab. Die Nitrile $\text{CH}_3\text{-CN}$, Ph-CN und $\text{NC-(CH}_2\text{)}_4\text{CN}$ konnten nicht zur Reaktion gebracht werden. Die Reaktionsabstufung befindet sich mit anderen Untersuchungen in Übereinstimmung¹³⁰⁾ und läuft nach den für synchrone 1,3-dipolare Cycloadditionen geltenden Gesetzmäßigkeiten ab: Danach setzen sich elektronenarme Dipolarophile besonders rasch mit elektronenreichen 1,3-Dipolen (und umgekehrt) um¹³⁶⁾.

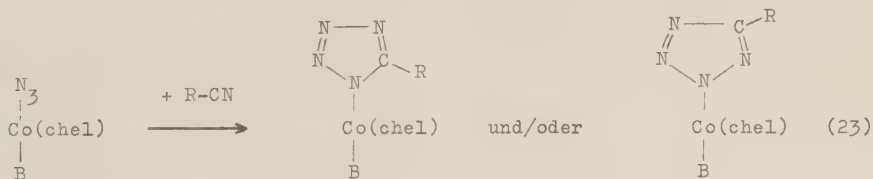
In der gleichen Richtung wie bei den Alkinen wirkt sich eine Änderung des Chelatliganden auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus: Der Komplex $(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$ reagiert überhaupt nicht mit Nitrilen (weder mit NC-CF_3 noch mit $\text{NC-CO}_2\text{Et}$), ebenso wie der anionische Diazido-komplex $[(\text{N}_3)_2(\text{Co})]^-$; der Komplex $\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$ setzt sich langsam mit $\text{NC-CO}_2\text{Et}$ und mit $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ um, mit dem auch der Komplex $\text{N}_3(\text{Co})\text{NH}_3$ eine Reaktion zeigt; die Komplexe

$N_3Co(Salen)PPh_3$ und $N_3Co(Salphen)PPh_3$ reagieren viel besser; letzterer setzt sich rasch mit $NC-CF_3$ und $NC-CO_2Et$, langsamer mit $NC-CH_2-CN$ und sehr langsam mit $o-NC-C_6H_4-CN$ um. Mit zunehmender Donorstärke des Chelatliganden (vergl. Abschnitt I/4.1.2.2) wächst die Elektronendichte am Zentralatom, vom Azid kann daher weniger Elektronendichte "abfließen", wodurch die effektive Elektronendichte der Azidgruppe gegenüber schwachen Donorchelatliganden höher ist; die Reaktion wird dadurch begünstigt.

Anhand der Intensitätsänderung der $\nu_{as N_3}$ -Absorption wurde die Reaktion IR-spektroskopisch verfolgt; die Ergebnisse sind in Tab.15 festgehalten.

4.3.2 Beschreibung der Reaktionsprodukte

Bei der Reaktion der Azido-komplexe mit Nitrilen können sich die 1,5- bzw. die 2,5-substituierten N-koordinierten Tetrazole bilden (Gl.23):



MO-Berechnungen zufolge¹⁸⁸⁾ sind die Stickstoffatome N(1) und N(2) energetisch äquivalent; von sterischen Faktoren abgesehen sollte sich in Lösung ein Gemisch beider Isomeren bilden; dies konnte NMR-spektroskopisch bei einigen Palladium- und Platinkomplexen nachgewiesen werden¹⁸⁹⁾; bei höheren Temperaturen wurde eine $N(1) \leftrightarrow N(2)$ -Fluktuation festgestellt¹⁵⁴⁾; eine Röntgenstrukturanalyse des Kom-

eingesetzter Komplex	Nitril	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
$(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$	NC-CO ₂ Et	90 d bei RT in CHCl ₃	keine Reaktion
$N_3Co(PPh_3)_3$	NC-CO ₂ Et	8 d bei RT in CHCl ₃	beendet
"	NC-CF ₃	NC-CF ₃ -Kondensat tropf- tev. Trockeneiskühler in die Reaktionslösung, 2 d in CHCl ₃	keine Reaktion
"	NC-CH=CH ₂	120 d bei RT in CH ₂ Cl ₂ , bzw. 22 d Rückfluß	keine Reaktion
"	NC-Ph	80 d bei RT, bzw. 10 d Rückfluß in CHCl ₃	keine Reaktion
"	NC-CH ₃	"	keine Reaktion
$N_3Co(NH_3)_3$	NC-CH=CH ₂	16 d bei 65°C in DMSO	beendet
"	NC-Ph	240 d "	keine Reaktion
$[(N_3)_2Co]^-$	NC-CO ₂ Et	90 d bei RT in CHCl ₃	keine Reaktion
$N_3Co(Salen)PPh_3$	NC-CO ₂ Et	2 d bei RT in CH ₂ Cl ₂	beendet, iso- liert als EtO ₂ C- (CN ₄)Co(Salen)
$N_3Co(Salphen)PPh_3$	NC-CO ₂ Et	2 d bei RT in CH ₂ Cl ₂	beendet, iso- liert als EtO ₂ C- (CN ₄)Co(Salphen) PPh ₃
"	NC-CF ₃	NC-CF ₃ -Kondensat tropf- te vom Trockeneiskühler in die Reaktionslösung, 1/2 d in CH ₂ Cl ₂	beendet, iso- liert als CF ₃ - (CN ₄)Co(Salphen) PPh ₃
"	NC-CH ₂ =CN	25 d bei RT in CH ₂ Cl ₂	beendet, iso- liert als NC- CH ₂ (CN ₄)Co(Sal- phen)PPh ₃
"	NC-CH=CH ₂	180 d bei RT in CH ₂ Cl ₂	beendet
"	NC-CH ₂ CO ₂ Et	120 d bei RT in CH ₂ Cl ₂	keine merkliche Reaktion
"	NC-CH ₂ Cl	"	"
"	NC-(CH ₂ -) ₄ CN	"	"

Tab. 15: Umsetzungen von Azido-kobalt-chelatkomplexen mit Nitrilen

plexes $P_2Pd[(N_4C)Ph]_2$ zeigte das Vorliegen der über $N(2)$ an das Metall gebundenen Tetrazolringe¹⁵⁴⁾. IR-spektroskopisch lassen sich die beiden Isomeren nicht unterscheiden.

Die Verbindungen $EtO_2C-(CN_4)Co(Salen)$, $EtO_2C-(CN_4)Co(Salphen)PPh_3$, $CF_3-(CN_4)Co(Salphen)PPh_3$ und $NC-CH_2-(CN_4)Co(Salphen) \cdot 2Et_2O$ konnten analysenrein isoliert werden. Gegenüber den Verbindungen des Salphen spalten die des Salen wesentlich leichter die trans-ständige Base ab; der Tetrazolligand wirkt auch hier auf die Bindung Metall-Base stärker labilisierend als die Azidgruppe (vergl. Triazolato-komplexe, S.40,41).

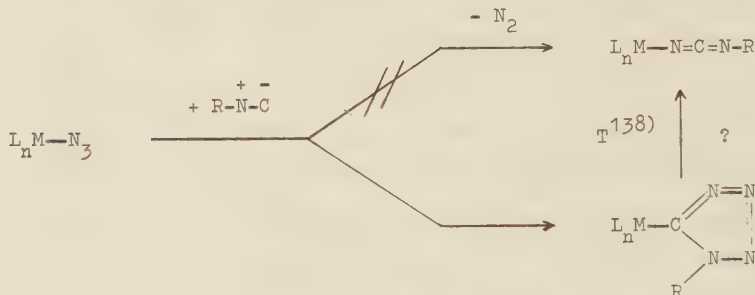
Beim Malodinitril reagiert nur eine Nitrilgruppe; nach deren Cycloaddition wird die zweite für eine Reaktion zu elektronenreich.

Wegen der bei der Umsetzung gleichzeitig gebildeten Zersetzungsprodukte ließ sich beim Acryl-nitril nicht entscheiden, ob wie üblich¹⁶⁷⁾ die Nitril- oder die Olefingruppe reagiert hatte. Gegenüber dem Propio-nitril ist die Nitrilfunktion des Acryl-nitrils wegen der sp^2 -hybridisierten Olefinkohlenstoffatome elektronenärmer (vergl. auch¹⁶⁵⁾) und zeigt deshalb (wenn die Nitrilgruppe tatsächlich der reagierende Teil ist) eine langsame Umsetzung.

4.4 Umsetzungen mit Isonitrilen

Während die Reaktion von Azido-komplexen mit CO unter N_2 -Abspaltung zu Isocyanato-komplexen L_nM-NCO führt^{132,139,190)} (vergl. Abschnitt III/1.2), entstehen bei der Reaktion mit Isonitrilen, die sich komplexchemisch weitgehend wie das isoelektronische Kohlenmonoxid verhalten, nicht die metallsubstituierten Carbodiimide $L_nM-N=C=N-R$

(Gl.24), sondern C-gebundene Tetrazolate $L_nM-(CN_4)_R$ ^{191,192} (Gl.24):



4.4.1 Umsetzungen mit Cyclohexyl-isonitril

Eine Reihe von Azido-kobalt-chelatkomplexen setzt sich bei Raumtemperatur mit Cyclohexyl-isonitril zu den entsprechenden Tetrazolatomplexen mit Co-C-Bindung um (Tab.16).

Einige der Komplexe fallen als Chloroformaddukte an. Triphenylphosphin als Base wird stets abgespalten, wobei basenfreie Komplexe oder sechsfach koordinierte Verbindungen mit Isonitril als Base erhalten werden; Pyridin als Base dagegen bleibt hier koordiniert.

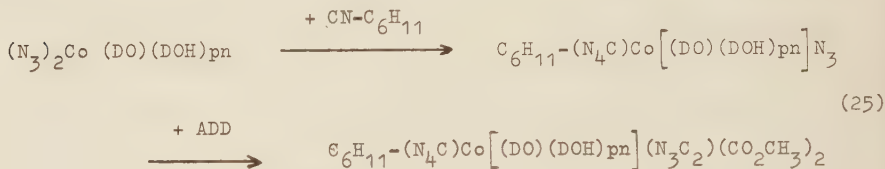
Auffällig ist, daß alle diese Verbindungen mit Co-C-Bindung lachsrosa bis tiefrot gefärbt sind.

Zu erwähnen ist, daß bereits Staubspuren der Tetrazolatomkomplexe mit BAE als Chelatligand (die z.B. beim Abfüllen der Substanzen entstehen) einen bitteren Geschmack auf der Zunge und eine adstringierende Wirkung im Nasopharyngalbereich hervorrufen; die Reizung tritt sofort ein und klingt an frischer Luft alsbald wieder ab; eine solche Wirkung wurde nur bei den Tetrazolatomkomplexen mit BAE als Chelatligand festgestellt.

erhaltene Verbindung	eingesetzte Verbindung	Lsgm.	Bemerkungen
$R(N_4C)Co(BAE) \cdot CHCl_3$	$N_3Co(BAE)PPh_3$	$CHCl_3$	fünffach koordiniert, mit 1 $CHCl_3$
$R(N_4C)Co(BAE)$	"	Aceton	fünffach koordiniert, ohne Lsgm.
$R(N_4C)Co(BAE)py \cdot 2 CHCl_3$	$N_3Co(BAE)py$	$CHCl_3$	Base bleibt koordiniert, mit 2 $CHCl_3$
$R(N_4C)Co(Salphen)CN-R \cdot CHCl_3$	$N_3Co(Salphen)PPh_3$	$CHCl_3$	Basenaustausch, mit 1 $CHCl_3$
$R(N_4C)Co(Salphen)py \cdot CHCl_3$	$N_3Co(Salphen)py$	$CHCl_3$	
$N_3(Co)CN-R$	$N_3(Co)PPh_3, py$	$CHCl_3$	nur Basenaustausch
$N_3(Co)CN-R$	$Na^+ [(N_3)_2(Co)]^-$	EtOH	nur Subst. von Azid durch Isonitril
$AsPh_4^+ [R(N_4C)(Co)N_3]^-$	$AsPh_4^+ [(N_3)_2(Co)]$	$CHCl_3$	nur 1 Azid reagiert, ohne Lsgm.
$R(N_4C)Co[(DO)(DOH)pn]N_3 \cdot CHCl_3$	$(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$	$CHCl_3$	nur 1 Azid reagiert, ohne Lsgm.
$R(N_4C)Co[(DO)(DOH)pn](N_3C_2)R'_2$	$R(N_4C)Co[(DO)(DOH)pn]N_3 \cdot CHCl_3$	$CHCl_3$	2. Azid reagiert mit ADD, ohne Lsgm.
$N_3Co(sal)_2pn$	$N_3Co(sal)_2pn$	$CHCl_3$	keine Reaktion
	$[N_3Co(Salan)_2]_2 \cdot CHCl_3$	$CHCl_3$	

Tab. 16: Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Azido-kobalt-chelatkomplexen mit Cyclohexylisonitril (mit $R = C_6H_{11}-$, $R' = CH_3O_2C-$)

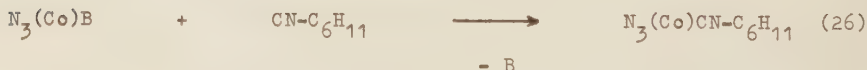
Beim Diazido-komplex $(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$ reagiert auch bei großem Isonitrilüberschuß und bei langen Reaktionszeiten nur eine Azidgruppe (Gl.25):



Allerdings ist der zweite Azidligand noch reaktiv genug, um mit Acetylen-dicarbon säure-ester nach mehrtägiger Reaktion das entsprechende komplexierte Triazol zu bilden (vergl. Abschnitt I/4.1); auf diese Weise lassen sich leicht zwei verschiedene Fünfringheterocyclen am Metall darstellen (Gl.25).

Der trans-Effekt des Tetrazolats auf die trans-ständige Azidgruppe macht sich in einer Verschiebung der $\nu_{as} N_3$ -Frequenz nach höheren Wellenzahlen bemerkbar, was auf einer größeren Donorstärke des C-gebundenen Tetrazolats gegenüber dem Azid beruht (vergl. Abschnitt I/3.2.1).

Mit den Azido-cobaloximen $N_3(Co)B$ ($B = PPh_3, py$) und $Na^+[(N_3)_2(Co)]^-$ kommt es lediglich zum Basenaustausch (Gl.26):



($B = PPh_3, py$ usw. und N_3^-)

Im anionischen Diazido-komplex mit $AsPh_4^+$ als Kation reagiert wie beim neutralen Diazido-komplex $(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$ nur eine Azidgruppe zum Tetrazolato-komplex.

4.4.2.1 Umsetzungen mit einigen Isonitrilen mit funktionellen Gruppen

Noch reizvoller als die Umsetzung von Azido-komplexen mit "einfachen" Isonitrilen erschien die Reaktion mit Verbindungen, die zusätzlich zur Isocyanidgruppe noch einen reaktions- bzw. koordinationsfähigen Substituenten tragen.

Als solche Isonitrile wurden Bis-(isocyan-äthyl)-carbonat¹⁹³⁾, die α,ω -Hydroxy-alkyl-isocyanide Hydroxy-äthyl- und Hydroxy-propyl-isocyanid¹⁹⁴⁾, Tosyl-äthyl-isocyanid¹⁹⁵⁾, Isocyan-essigsäure-ester, Diphenyl-methyl-isocyanid²⁵⁶⁾ und Di-(isopropyl-)amino-isocyanid²⁵⁷⁾ eingesetzt.

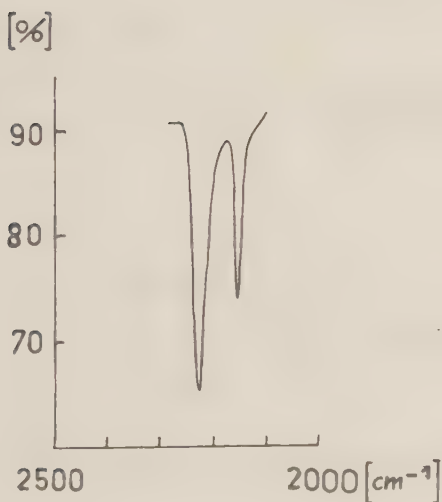


Abb. 16: ν_{NC} -IR-Absorptionen bei 2226 cm^{-1} (koordiniert) und 2153 cm^{-1} (frei) des Reaktionsproduktes von $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$ mit $(\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2\text{C}=\text{O}$ (Molverhältnis 1:2)

4.4.2.1 Umsetzungen mit Bis-(isocyan-äthyl)-carbonat

Umsetzungen des Bis-(isocyan-äthyl)-carbonat mit Mono-azido-komplexen führen unabhängig vom Molverhältnis immer nur zur Cycloaddition einer Isonitrilgruppe.

Aus dem IR-Spektrum ergibt sich eindeutig, daß zwei Verbindungen nebeneinander vorliegen, von denen die eine monomer ist und eine freie Isonitrilgruppe aufweist; die andere ist mindestens dimer und enthält ko-

ordiniertes Isonitril (Abb.16, 17).

Daß es sich nicht um eine einzige, nämlich dimere Verbindung mit einer freien und einer koordinierten Isonitrilgruppe handelt, geht daraus hervor, daß das Verhältnis der Extinktionen der beiden ν_{NC} -Schwingungen im IR-Spektrum in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen nicht konstant ist, wobei jedoch stets beide Banden auftreten.

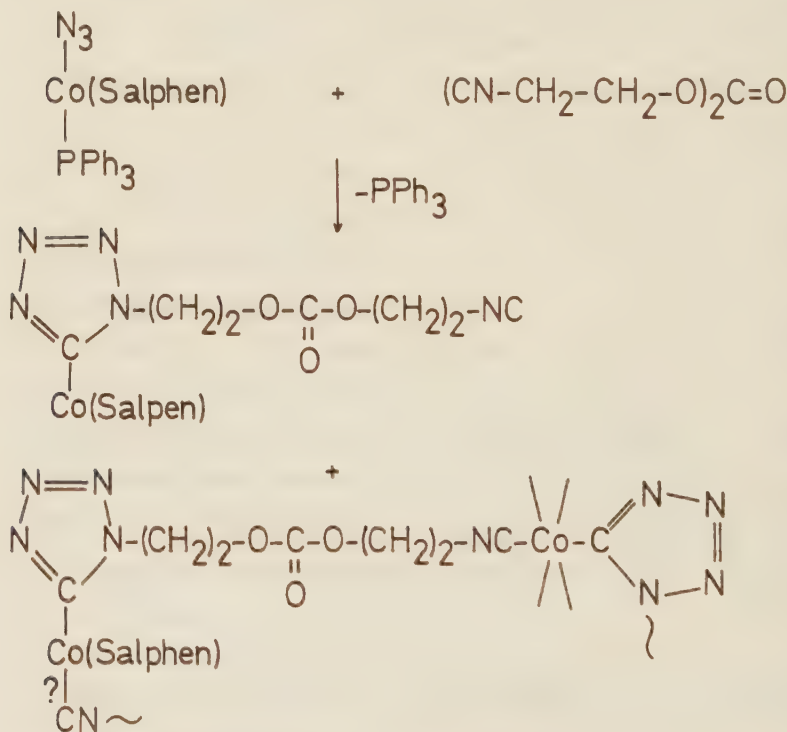


Abb. 17: Produkte der Umsetzung von $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$ mit $(\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2\text{C}=\text{O}$

Die Bildung der Produkte läßt sich durch die Annahme erklären, daß zunächst ein Basenaustausch Isonitril gegen Triphenyl-phosphin eintritt (s.u.), wobei eine Isonitrilgruppe durch Koordination geschützt

wird; in einer intermolekularen Reaktion kann nunmehr die zweite Isonitrilgruppe zum Tetrazol abreagieren.

Das koordinierte Isonitril kann anschließend teilweise abgespalten werden (vergl. Abschnitt I/4.4.1).

Übersichtlicher sind die Verhältnisse beim Diazido-komplex $(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$, bei dem jeweils wieder nur eine Azidgruppe reagiert; auch vom Isonitril reagiert nur eine Gruppe (Abb.18), wie aus der recht intensiven ν_{NC} -Absorption bei 2155 cm^{-1} (freies Isonitril) im IR-Spektrum ersichtlich ist.

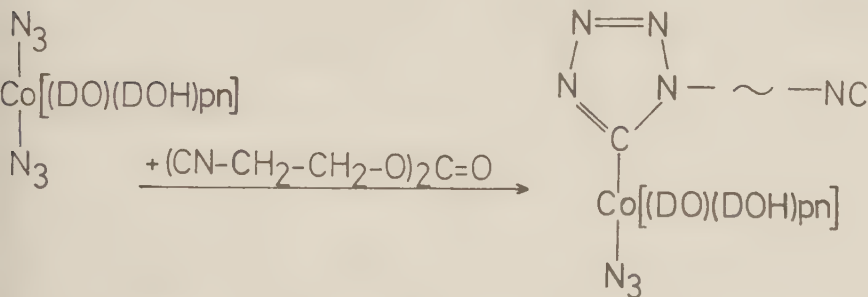
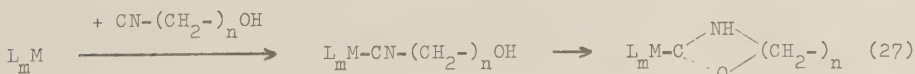


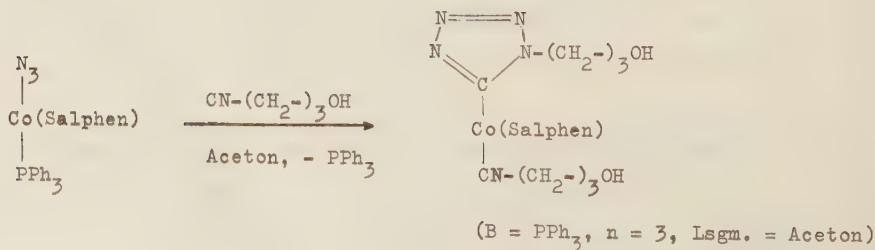
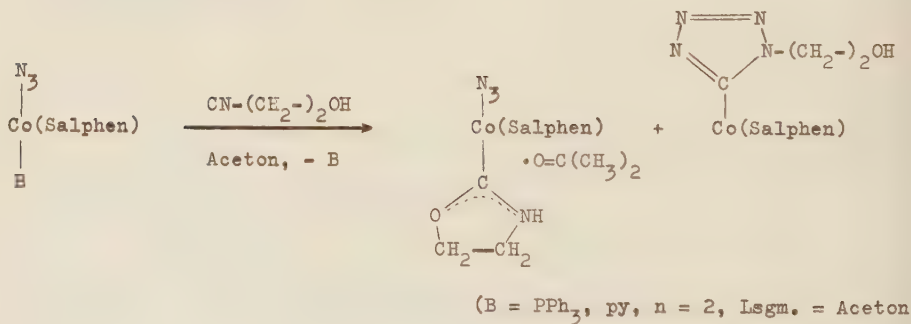
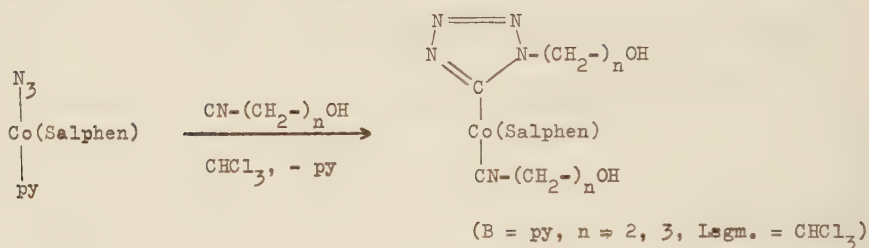
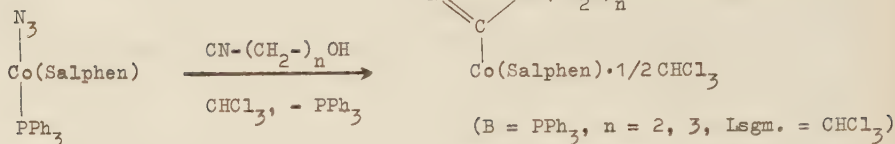
Abb. 18: Produkt der Umsetzung von $(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$ mit $(CN-CH_2-CH_2-O)_2C=O$

4.4.2.2 Umsetzungen mit Hydroxy-alkyl-isonitrilen

Hydroxy-äthyl- und Hydroxy-propyl-isocyanid finden wegen ihrer Fähigkeit, metallkatalysiert Oxazolin bzw. Dihydro-oxazin zu bilden sowie zu Carben-komplexen zu reagieren (Gl.27), Beachtung.



(m = variabel; n = 2,3)



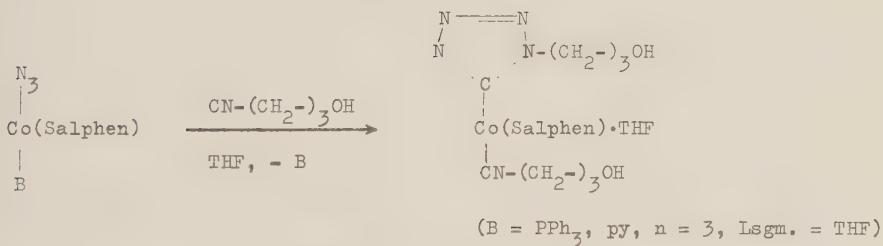
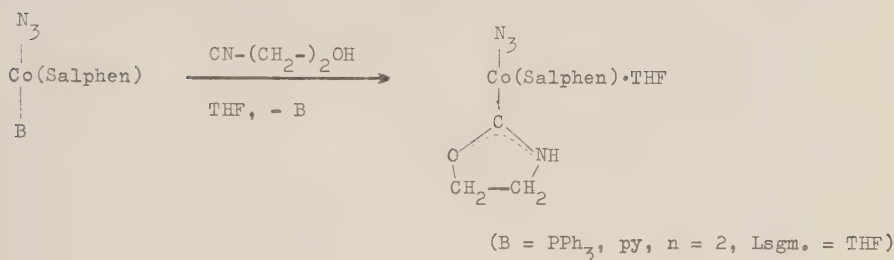
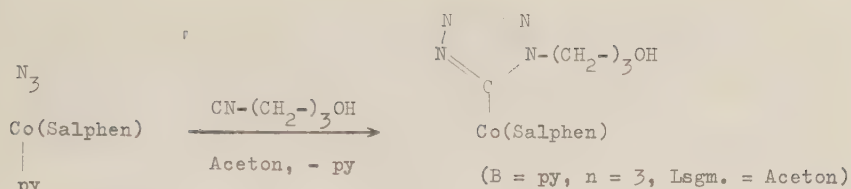


Abb. 19: Produkte der Umsetzung von Azido-komplexen $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{B}$ (mit $\text{B} = \text{PPh}_3, \text{py}$) mit Hydroxy-alkyl-isocyaniden ($n = 2, 3$) in verschiedenen Lösungsmitteln (Lsgm. = Chloroform, Aceton, THF)

Mit den Azido-komplexen $N_3Co(Salphen)B$ ($B = PPh_3, py$) gehen die beiden Verbindungen in Abhängigkeit von der Base, der Zahl der Methylengruppen n und dem verwendeten Lösungsmittel eine Reihe von Reaktionen ein, die in Abb.19 schematisch aufgeführt sind.

Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende:

- 1) Die trans-ständige Base $B = PPh_3, py$ wird immer abgespalten.
- 2) Es kann der basenfreie Tetrazolato-komplex gebildet werden, der chloroform-, aber nicht acetonhaltig sein kann (für $B = PPh_3, n = 2, 3, Lsgm. = CHCl_3$ und $B = PPh_3, py, n = 2, Lsgm. = Aceton$ sowie $B = py, n = 3, Lsgm. = Aceton$).
- 3) Es kann der isonitrilsubstituierte Tetrazolato-komplex erhalten werden (für $B = PPh_3, n = 3, Lsgm. = Aceton$ und $B = py, n = 2, 3, Lsgm. = CHCl_3$ sowie $B = PPh_3, py, n = 3, Lsgm. = THF$).
- 4) Als Konkurrenzprodukt zur Cycloaddition kann das Hydroxy-äthyl-isonitril zum Oxazolidin-yliden¹⁹⁴⁾ als trans-ständige Base am Azido-komplex cyclisieren (für $B = PPh_3, py, n = 2, Lsgm. = Aceton$); das Produkt ist unlöslich und liegt als Acetonaddukt vor.

In THF als Lösungsmittel fällt dieses Produkt fast quantitativ an (für $B = PPh_3, py, n = 2, Lsgm. = THF$).

Da die Komplexe nach Substitution der Base B und Ringschluß des koordinierten Isonitrils zum Carbenliganden aufgrund ihrer Unlöslichkeit aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, kann bei ihnen die Azidgruppe nicht mehr reagieren.

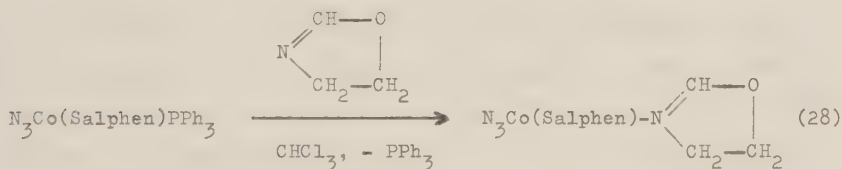
Mit Hydroxy-propyl-isocyanid, das zum Cyclisieren zum Perhydro-oxazin-yliden am Komplex drastischere Bedingungen erfordert¹⁹⁴⁾, tritt diese Konkurrenzreaktion nicht auf, weil die Cycloaddition zum Tetrazol erheblich rascher erfolgt.

- 5) Der Reaktionsablauf wird stark durch das Lösungsmittel beeinflusst (s. Nr.4); in $CHCl_3$ erfolgt ausschließlich die Cycloaddition; in

Aceton und THF wird die Konkurrenzreaktion der Carbenbildung begünstigt (infolge besserer Stabilisierung der 1,3-dipolaren Zwischenstufe des Azidliganden durch das polarere Lsgm.?).

Nach der Carbenbildung reagiert die Azidgruppe nicht mehr; neben der Unlöslichkeit der Verbindung dürfte auch der trans-Effekt des Carbenliganden eine Rolle spielen.

- 6) Das Kristallgitter wird in den meisten Fällen durch den Einbau von Lösungsmittelmolekülen (CHCl_3 , Aceton und THF) stabilisiert. Daß tatsächlich der Carben-komplex und nicht der isomere Oxazolin-komplex erhalten wird, läßt sich leicht durch den Basenaustausch von Oxazolin gegen Triphenyl-phosphin nachweisen (Gl.28):



Während der Carben-komplex leuchtend rot ist (wie alle Salphen-komplexe mit Co-C-Bindung), ist der Oxazolin-komplex ähnlich wie der entsprechende Pyridin-komplex dunkelbraun gefärbt.

Base B	$\nu_{\text{as N}_3}$	andere charakteristische IR-Banden
PPh_3	2007	
py	2013	
Oxazolin	2014	1634 ($\nu_{\text{C=N}}$)
Oxazolidin-yliden	2024	3356 (ν_{NH}); 1488, 1103

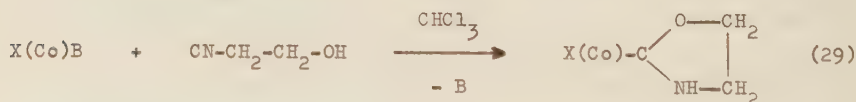
Tab. 17: $\nu_{\text{as N}_3}$ -Frequenzen und andere charakteristische IR-Banden der Komplexe $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{B}$ mit verschiedenen Basen B

Die IR-Spektren der beiden Verbindungen unterscheiden sich deutlich (Tab.17); aus der Lage der $\nu_{\text{as N}_3}$ -Frequenz (Tab.17) geht hervor, daß der Carbenligand einen größeren trans-Effekt als das Oxazolin oder das Pyridin auf die Azidgruppe ausübt.

Beim Oxazolidin-yliden-komplex lassen sich die "Carbenbanden" $\nu_{\text{C=N}}$ und $\nu_{\text{C=O}}$ wegen der starken Banden des Chelatliganden nicht eindeutig zuordnen; neu treten neben der ν_{NH} -Schwingung wenig intensive Banden bei 1488 ($\nu_{\text{C=N}}$?) und 1103 ($\nu_{\text{C=O}}$?) auf.

Der Carben-komplex ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, so daß sich weder das Molekulargewicht bestimmen noch das NMR-Spektrum aufnehmen läßt.

Um die oben getroffene Zuordnung zu erhärten, wurde zunächst der Chloro-komplex $\text{Cl}(\text{Co})\text{PPh}_3$ mit Hydroxy-äthyl-isocyanid in Chloroform umgesetzt. In einer raschen Reaktion, begleitet von einem Farbumschlag von braun nach gelb, erfolgte der Basenaustausch unter gleichzeitiger Cyclisierung zum koordinierten Carben (Gl.29):



(X = Cl, B = PPh_3 und X = N_3 , B = PPh_3 , py; vergl. Abb.19)

Die gebildete Verbindung weist im IR-Spektrum keine Isonitrilbande auf; statt dessen lassen sich durch Vergleich des Spektrums mit dem des Triphenyl-phosphin-komplexes (Ausgangsverbindung) eindeutig die neuen Banden bei 3502 (ν_{NH}), 1400 ($\nu_{\text{C=N}}$) und 1175 ($\nu_{\text{C=O}}$) cm^{-1} festlegen.

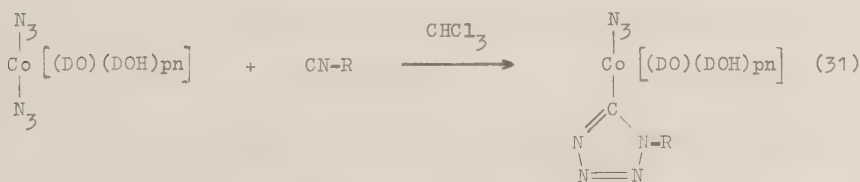
Zusätzlich wurden die beiden Azido-cobaloxime $\text{N}_3(\text{Co})\text{B}$ (B = PPh_3 , py),

deren Azidgruppe nicht mit Isonitrilen zum Tetrazol reagiert (s.o.), eingesetzt. Es ergaben sich zwei identische Verbindungen, die gleichfalls im IR-Spektrum neue Banden bei 1402cm, 1186cm und 1086cm⁻¹ aufwiesen (Gl.29).

Der Ringschluß wird infolge der Aktivierung der Isonitrilgruppe durch das Metall ermöglicht; bei der Koordination wird die ν_{NC} -Schwingungsfrequenz gegenüber dem freien Isonitril stark zu höheren Wellenzahlen verschoben¹⁹⁴; ein hoher $\Delta\nu$ - bzw. ν -Wert läßt sich mit einer hohen Reaktivität gegenüber nucleophilen Partnern korrelieren¹⁹⁶.

Das Reaktionsprodukt ist ein Beispiel für die Stabilisierung einer instabilen Verbindung durch Koordination am Metall. Zudem konnten hier unseres Wissens die ersten Carben-komplexe des Kobalt-(III) erhalten werden, was einen weiteren Hinweis auf die überraschende Stabilität der Co-C-Bindung in den Chelatkomplexen darstellt; nach diesem Ergebnis sind die Kobalt-chelatkomplexe (vergl.¹⁹⁷) zur Klasse "b"¹⁹⁸⁻²⁰⁰ (trotz der üblichen Einordnung des Co³⁺ zur Klasse "a") zu zählen; eine solche Einteilung wurde jedoch in neuerer Zeit wegen der vielen inzwischen gefundenen "Ausnahmen" in Zweifel gezogen^{201,202}, weil außer der Polarisierbarkeit noch andere Faktoren eine Rolle spielen.

Ohne Konkurrenzreaktion bildet sich aus dem Diazido-komplex (N₃)₂Co-[(DO)(DOH)pn] und den Isonitrilen CN-R (R = (CH₂)₂OH, (CH₂)₃OH, (CH₂)₂O-Tos und CH(Ph)₂) orangegelben Mono-azido-tetrazolato-Verbindungen (Gl.30):



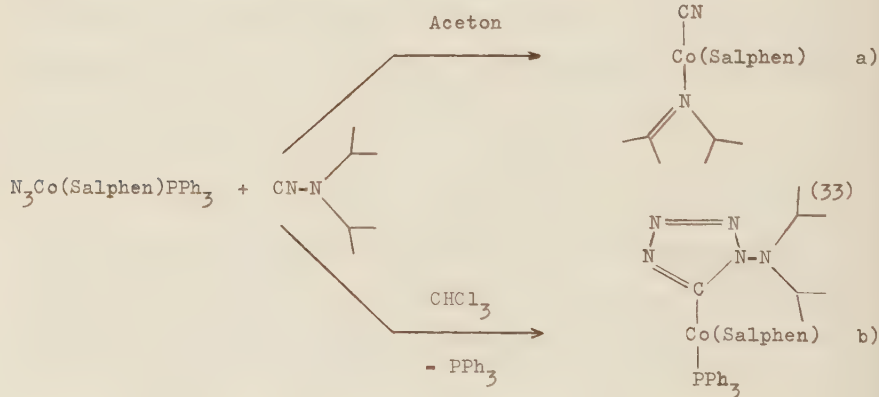
(R = CH₂-CH₂-OH, CH₂-CH₂-CH₂-OH, CH₂-CH₂-O-Tos, CH(Ph)₂)

4.4.2.3 Reaktionen mit Amino-isonitrilen

Die N-N-Bindung von Amino-isonitrilen lässt sich leicht spalten (Gl.32) (vergl.¹⁹⁵):



Diese Reaktion scheint auch bei der Umsetzung mit Azido-kobalt-chelat-komplexen eine Rolle zu spielen: Tatsächlich liefert die Umsetzung von $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$ mit Di-(isopropyl-)amino-isocyanid in Aceton den Cyano-komplex a); in Chloroform erfolgt dagegen Cycloaddition zu b) (Gl. 33):



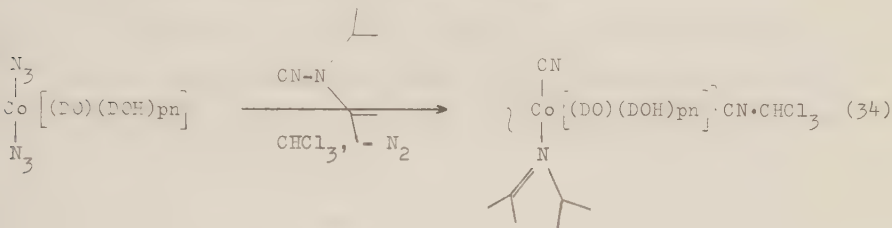
(a) neue Bande bei $2160 (\nu_{\text{CN}})$, $1776 (\nu_{\text{C=N}})$ cm^{-1}

b) Phenylbanden des PPh_3 bei $1090, 735, 692 \text{ cm}^{-1}$)

Setzt man den pyridisubstituierten Komplex $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{py}$ ein, erhält man das gleiche Produkt wie bei a) (ν_{CN} bei $2183_{\text{sch}}, 2158 \text{ cm}^{-1}$);

Hinweis auf die Base gibt auch hier eine Bande bei 1775 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$).

Der Diazido-komplex $(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$ reagiert mit diesem Amino-isonitril sehr rasch unter heftiger Stickstoffentwicklung. Die Analysenwerte und das IR-Spektrum (ν_{CN} bei 2218sch , 2190sch , 2168 , 2138sch ; $\nu_{\text{C=N}}$ bei 1765 cm^{-1}) lassen sich nur durch die in Gl. 34 angegebene Verbindung erklären.



4.4.3 Diskussion des Reaktionsmechanismus

Wie gezeigt wurde (vergl. Abschnitt 4.1.2.3 und 4.3.1), reagieren Alkine und Nitrile als Dipolarophile umso rascher, je elektronenärmer die Mehrfachbindung ist (vergl.^{133,136,145}). Isonitrile CN-R dagegen lassen sich umso leichter umsetzen, je stärker "elektronenschiebend" der Rest R ist.

Für die Bildung der C-koordinierten Tetrazole lassen sich grundsätzlich mehrere Möglichkeiten des Reaktionsablaufes diskutieren, wobei das Zentralatom an der Reaktion beteiligt sein muß, weil die Umsetzungen von Isonitrilen mit Azido-komplexen erheblich rascher und unter wesentlich milderen Bedingungen ablaufen als mit organischen Aziden bzw. mit Stickstoffwasserstoffsäure²⁰³):

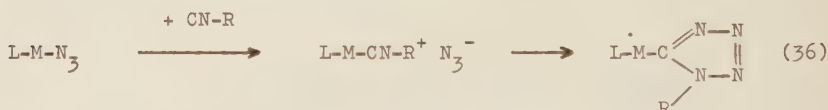
- 1) Für die Reaktion zwischen Isonitrilen und organischen Aziden bzw. Stickstoffwasserstoffsäure²⁰⁴), die zu 1-substituierten Tetrazolen führt, wird ein Zweistufenprozeß angenommen^{205,206}).

In Analogie dazu könnte das Isonitril in die Metall-Azid-Bindung eingeschoben werden (Gl.35):



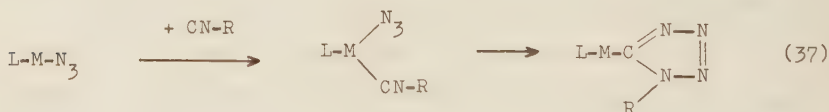
Allerdings haben sich viele als Insertionen angesprochene Reaktionen keineswegs als echte Einschleibungsreaktionen erwiesen^{207,208}).

- 2) Eine weitere Möglichkeit besteht in der Substitution von Azid durch das Isonitril und anschließender Cyclisierung (Gl.36):



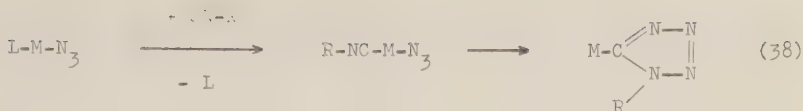
So konnten einige kationische Isonitril-Komplexe mit dem Azidion zu Tetrazolato-Komplexen umgesetzt werden²⁰⁹).

- 3) Ferner kann das Isonitril primär an einer freien Koordinationsstelle des Metalls unter Erhöhung der Koordinationszahl angreifen¹³⁸) (Gl.37):



Die Cyclisierung kann dann leicht in einer intramolekularen Reaktion ablaufen.

- 4) Weiterhin ist die Substitution des trans-ständigen Liganden L als erster Reaktionsschritt denkbar. Möglich wäre dann eine intermolekulare Reaktion des koordinierten Isonitrils (Gl.38):

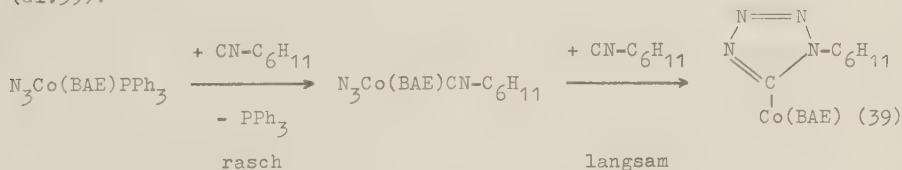


Das Metall würde dabei aktivierend auf das Isonitril wirken; vielfach weisen nämlich koordinierte Reaktanden eine größere Reaktivität als unkoordinierte auf²¹⁰⁾.

- 5) Schließlich kann auch der Azidligand nach Substitution des Liganden L durch Isonitril aktiviert werden, indem er entsprechend $\text{R-NC-M-N}_3^{\delta+\delta-}$ überproportional elektronenreicher wird (vergl. S.27-29).

Bei der Zugabe von Cyclohexyl-isonitril zu der Chloroformlösung des Komplexes $\text{N}_3\text{Co(BAE)PPh}_3$ erfolgt ein momentaner Farbumschlag von violett nach braun. Im IR-Spektrum tritt neben der ν_{NC} -Schwingung des freien Isonitrils bei 2168 cm^{-1} eine neue Absorption bei 2218 cm^{-1} für koordiniertes Isonitril auf (in CHCl_3); auch die $\nu_{\text{as N}_3}$ -Frequenz wird infolge des trans-Effektes der neuen Base von 2015 cm^{-1} um 10 Wellenzahlen hypsochrom verschoben.

Durch Ausfällen mit Petroläther lassen sich die hellbraunen, metallisch glänzenden Blättchen des Substitutionsproduktes isolieren (Gl.39):



Dieses reagiert mit überschüssigem Isonitril im Verlauf von ca. 90 Minuten bei Raumtemperatur zum Tetrazolato-komplex. Dabei reagiert nicht das koordinierte Isonitril, denn der isonitrilsubstituierte

Azido-komplex weist auch nach 30 d bei RT in Chloroformlösung ohne weitere Zugabe von Isonitril keinerlei Veränderung auf; bei Zugabe von Isonitril reagiert er dagegen glatt ab.

Bei den Umsetzungen von Azido-kobalt-chelatkomplexen mit Isonitrilen erfolgt als erster Reaktionsschritt stets die Substitution der trans-ständigen Base durch Isonitril.

Die Aktivierung der Azidgruppe im Sinne der Erhöhung der Partial-ladungen von $R-\overset{\delta+}{N}C-\overset{\delta-}{M}-N_3$ bedeutet jedoch nicht, daß tatsächlich kationischer Chelatkomplex und Azidanion in Lösung nebeneinander vorliegen, denn bei Zugabe des Isonitrils läßt sich auch bei hohen Konzentrationen keine Änderung der molaren Leitfähigkeit feststellen; außerdem erfordert die Umsetzung von Natriumazid mit Isonitrilen drastische Reaktionsbedingungen²¹¹⁾.

Daß die Koordination des Isonitrils zur Aktivierung der Azidgruppe Voraussetzung für die Ringschlußreaktion ist, läßt sich zusätzlich daran erkennen, daß der Komplex $N_3Co(sal)_2pn$ mit fünfzähligem Chelatliganden (vergl. Abb.2) nicht reagiert; die Substitution der koordinierten Base $-NH-$ ist hier nicht möglich; auch eine Erhöhung der Koordinationszahl ist aus sterischen Gründen auszuschließen.

Die aufgefundene Reaktivitätsabstufung $CN-C_6H_{11} > p-CN-C_6H_4-OCH_3$ (vergl.¹³⁸⁾) erklärt sich daraus, daß die negative Partialladung der Azidgruppe umso größer wird, je basischer das Isonitril ist.

Daneben spielt auch die Donorstärke des Chelatliganden eine Rolle (vergl. Abschnitt 4.1.2.2): Während die Schiffbasen-komplexe, welche die starken Donor-chelatliganden Salphen und BAE enthalten, glatt reagieren, bleibt die Umsetzung der Azido-cobaloxime $N_3(Co)B$ ($B = PPh_3, py$) beim Substitutionsprodukt stehen.

Lediglich bei den Diazido-komplexen $(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$ und $AsPh_4^+ [(N_3)_2(Co)]^-$ mit den schwächeren Donor-chelatliganden reagiert eine

Azidgruppe: Hier dürfte bereits der eine Azidligand auf den anderen aktivierend wirken.

Auch bei der Umsetzung des azidverbrückten Komplexes $[\text{N}_3\text{Co}(\text{salan})_2]_2$ (vergl. Abschnitt II/1) mit Cyclohexyl-isonitril erfolgt zunächst Koordination des Isonitrils unter Spaltung der Azidbrücken, wie aus der ν_{NC} -Schwingung des koordinierten Isonitrils bei 2228 cm^{-1} hervorgeht.

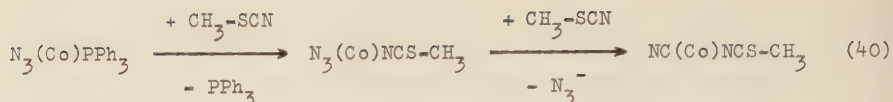
4.5 Umsetzungen mit Heterokumulenen

Eine Reihe von einfachen Heterokumulenen wie Isocyanate R-NCO , Isothiocyanate R-NCS ("Senföle") und Thiocyanate R-SCN reagiert mit organischen und komplexen¹⁸⁹⁾ Aziden unter Bildung von Fünfringheterocyclen²¹²⁾.

Der Platin-komplex $\text{P}_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ reagiert mit Methylthiocyanat zum entsprechenden Mercaptotetrazolato-komplex, während der analoge Palladium-komplex sich zum Dicyano-komplex umsetzt¹⁸⁹⁾.

Bei dem Oxim-komplex $\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$ wird im ersten Reaktionsschritt die Base PPh_3 durch $\text{CH}_3\text{-SCN}$ substituiert; läßt man die Reaktion nämlich nicht zu Ende ablaufen, so findet man im IR-Spektrum des isolierten Produkts eine Verschiebung der $\nu_{\text{as N}_3}$ -Schwingung um 16 Wellenzahlen auf 2023 cm^{-1} ; die Schwingung des koordinierten Methyl-thiocyanats liegt bei 2189 cm^{-1} .

Bei weiterer Reaktion wird die Azidgruppe allmählich durch Cyanid substituiert (ν_{CN} bei $2138, 2110\text{ cm}^{-1}$); man erhält schließlich die Cyano-verbindung $\text{NC}(\text{Co})\text{-NCS-CH}_3$ (Gl.40), was sich auch durch die Analysenwerte belegen läßt.

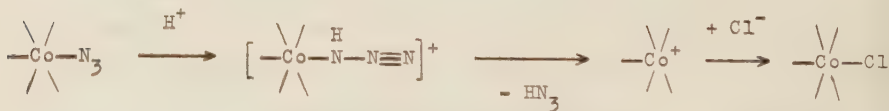


Umsetzungen verschiedener Azido-kobalt-chelatkomplexe mit anderen Heterokumulenen wie Me-NCO, Ph-NCO, Ph-SCN, Me-NCS und Ph-NCS führten zu keinen definierten Produkten. Schwefelkohlenstoff reagiert im Gegensatz zu Platin-¹⁵⁴⁾ und Kupfer-azido-komplexen¹²⁹⁾ mit diesen Kobalt-chelatkomplexen nicht.

4.6 Umsetzungen mit Protonensäuren

Die Protonierung einiger Azido-komplexe von Ru^{II} und Ir^{III} verläuft über eine Nitren-zwischenstufe $[\text{M-NH}]^{n+}$ (213,214).

Beim Einwirken von Chlorwasserstoff auf eine Acetonlösung des Azido-cobaloxims $\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$ erhält man neben Kobalt-(II)-chlorid überwiegend den analogen Chloro-komplex; dafür ist ein Reaktionsablauf nach Gl.41 denkbar:



Ein protonierter Komplex $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-N}^{\text{H}}\text{-N}\equiv\text{N}]^{3+}$ konnte isoliert werden⁶⁶⁾.

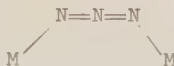
Mit Säuren nicht-koordinierender Anionen erhält man Salze des Typs $[(\text{Co})\text{B}]^+ \text{X}^-$ (B = PPh_3 , py; X = ClO_4 , SO_4H); das gelöste Kation läßt sich mit BPh_4^- ausfällen.

II Kobalt-chelatkomplexe mit Azidbrücken

Neben Komplexen mit endständiger Azidgruppe sind auch eine Reihe von Verbindungen mit Azidbrücken bekannt; beide Strukturen A und B



A



B

konnten röntgenographisch nachgewiesen werden.

Meist tritt die Brücke A auf (z.B. in den Verbindungen $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{N}_3)_3-\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$ ²¹⁵), $[(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]^{2-}$ ²¹⁶), $[(\text{DPE})\text{Ni}(\text{N}_3)_2\text{Ni}(\text{DPE})]^{2+}$ ^{217,218}), $[\text{P}_2\text{M}(\text{N}_3)_2\text{MP}_2]^{2+}$ mit $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ^{217,218}), $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{N}_3)_2]^{219}$), $[\text{PN}_3\text{PdN}_3]^{220}$), $[\text{P}_2\text{COM}(\text{N}_3)\text{MOP}_2]^+ \text{BF}_4^-$ mit $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ^{217,218}).

Beim Typ A ist der M-M-Abstand relativ klein, so daß diese Anordnung bei Gruppenhäufung in der Koordinationssphäre aus sterischen Gründen ungünstig wird. In solchen Fällen (z.B. bei den Komplexen $[\text{P}_2\text{CuN}_3]^{221}$), $[\text{N}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4)\text{NiN}_3\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4)\text{N}_3]^+ \text{J}^-$ ²²²) und $[(\text{acac})_2\text{CoN}_3]^{73}$) wird eine Brücke des Typs B gebildet, in der das Azid symmetrisch, also mit gleichen N-N-Abständen, vorliegt.

Bei zwei Azidbrücken ergibt sich dann ein achthgliedriger Ring, dessen nicht-planare Konfiguration (Abb.20) sich aus der sp^2 -Hybridisierung der endständigen N-Atome und der "allylischen" Natur des mittleren N-Atoms ergibt ²²³).

Gegenüber den entsprechenden monomeren Verbindungen weisen sämtliche azidverbrückten Komplexe eine um 40-50 Wellenzahlen höher liegende

$\nu_{\text{as N}_3}$ -Schwingung auf.



Abb. 20: Konfiguration von zwei Azidbrücken des Typs B

1 neutrale Bis-(μ -azido-)komplexe

Bislang war nur ein ungeladener Chelatkomplex des Typs B mit zwei Azidbrücken bekannt⁷³⁾ (Abb.21), die sich bereits beim Lösen in DMSO, nicht jedoch in CHCl_3 , unter Adduktbildung (mit DMSO als koordinierter Base) öffnen.

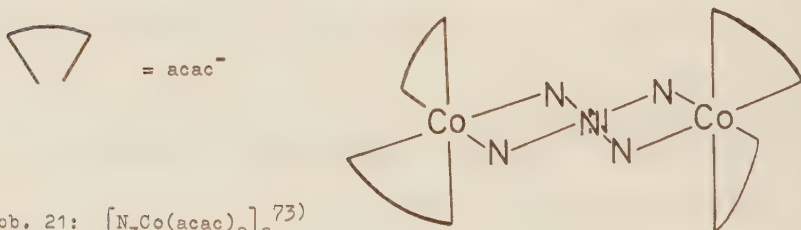
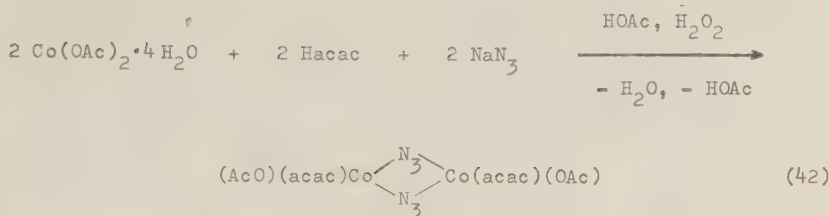


Abb. 21: $[\text{N}_3\text{Co}(\text{acac})_2]_2$ ⁷³⁾

1.1 Darstellung und Beschreibung der erhaltenen Produkte

Zur Darstellung des Komplexes $[\text{N}_3\text{Co}(\text{acac})_2]_2$ wird $\text{Co}^{\text{II}}(\text{acac})_2$ eingesetzt⁷³⁾; geht man statt dessen von Kobaltacetat aus, erhält man einen azidverbrückten Komplex mit Acetat-liganden (Gl.42):



Ob hier das Acetat als Chelatligand (infolge Koordination beider Sauerstoffatome einer Acetatgruppe) fungiert, läßt sich nicht feststellen. Die aufgespaltene $\nu_{\text{as N}_3}$ -Schwingung liegt hier bei 2087, 2075 cm^{-1} ; $[\text{N}_3\text{Co}(\text{acac})_2]_2$ absorbiert bei 2080 cm^{-1} (in KBr). Beim Versuch, den monomeren Komplex $\text{N}_3\text{Co}(\text{salan})_2\text{PPh}_3$ darzustellen, wurde die entsprechende durch Azid verbrückte Verbindung erhalten (Gl.43):



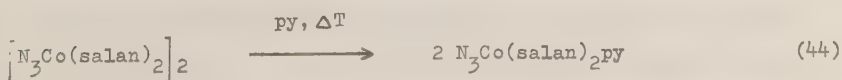
Triphenyl-phosphin wird wohl infolge zu großer sterischer Hinderung nicht koordiniert.

Auch diese Verbindung dürfte aus sterischen Gründen Azidbrücken des Typs A enthalten (Abb.22).

Aus einer Chloroformlösung wird das Chloroformaddukt $[\text{N}_3\text{Co}(\text{salan})_2]_2 \cdot \text{CHCl}_3$ isoliert; beim Erhitzen in CHCl_3 erhält man das unlösliche Chloroformaddukt $[\text{N}_3\text{Co}(\text{salan})_2]_2 \cdot 4 \text{ CHCl}_3$.

Weder durch Chloroform noch durch DMSO lassen sich bei diesen Verbindungen die Azidbrücken spalten.

Das Einwirken von Pyridin führt zur Spaltung der N_3 -Brücken (Gl.44):



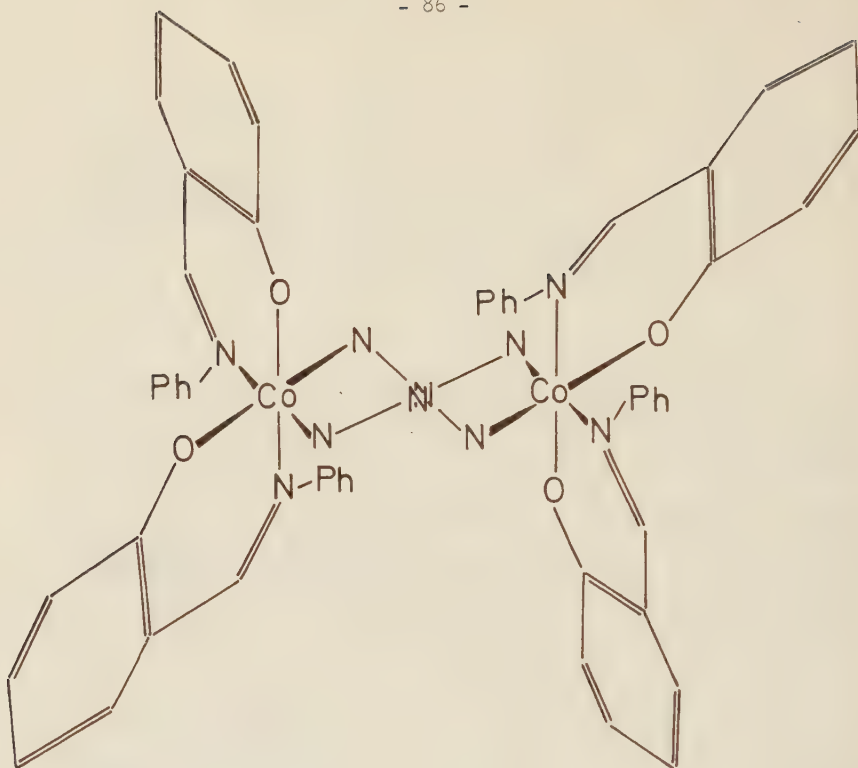


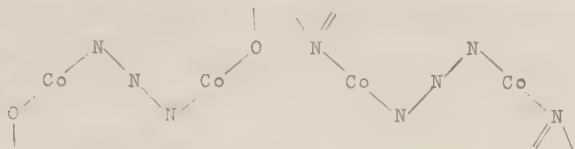
Abb. 22: Struktur von $[N_3Co(salan)_2]_2$

Die antisymmetrische Azidfrequenz sinkt auf 2021 cm^{-1} (KBr) bzw. 2023 cm^{-1} ($CHCl_3$) ab. Der Komplex sollte aus sterischen Gründen in der thermodynamisch stabileren cis-Konfiguration vorliegen.

Voraussetzung für zweifach verbrückte Chelatkomplexe dieses Typs ist ein flexibles vierzähniiges System^{*)} oder wie bei den hier vorgeestellten Komplexen ein zweizähniiges System, das nicht wie beim Diacetyl-dioxim^{†)} durch Wasserstoffbrücken in planarer Anordnung gehalten wird.

*) cis-Konfiguration läßt sich z.B. mit dem zweizähniigen Acetylaceton im $Co(Salen)(acac)$ erzwingen^{80,81}.

In Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur treten im Gegensatz zum $[\text{N}_3\text{Co}(\text{acac})_2]_2$ bei den Komplexen $[\text{N}_3\text{Co}(\text{acac})(\text{OAc})]_2$ und $[\text{N}_3\text{Co}(\text{sala})_2]_2$ zwei $\nu_{\text{as N}_3}$ -Banden auf. Die beiden Azidgruppen unterscheiden sich im Hinblick auf die trans-ständigen Donoratome des Chelatliganden:



Wie in Abschnitt I/3.2 beschrieben wird die Lage der $\nu_{\text{as N}_3}$ -Schwingung deutlich durch den trans-ständigen Liganden beeinflusst.

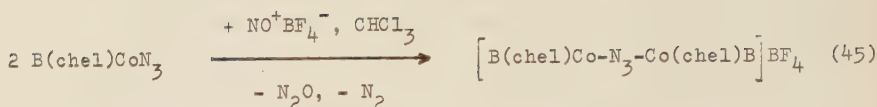
Die in Abb.22 angegebene Struktur des Komplexes $[\text{N}_3\text{Co}(\text{sala})_2]_2$ ist Betrachtungen am Molekülmodell¹⁵⁹⁾ zufolge aus sterischen Gründen die günstigste Anordnung der Chelatliganden.

2 Anionische Mono- μ -azido-komplexe

Eine Azidabstraktion läßt sich durch Alkylierung und Protonierung (vergl.²¹⁷⁾) sowie durch Reaktion mit dem Nitrosylkation^{224-226,115)} erreichen. Wird dabei nur ein halbes Äquivalent umgesetzt, so besteht die Möglichkeit zur Ausbildung von Azidbrücken, wobei Azido-komplex und koordinativ ungesättigter Komplex zu einer dimeren Verbindung zusammentreten.

Mit dem Nitrosylkation lassen sich Azido-kobalt-chelatkomplexe ebenfalls umsetzen (Gl.45):

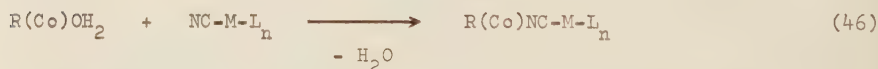
^{*)} A.V.Ablov gibt die Bildung eines cis- $[\text{Cl}_2(\text{Co})]^-$ -Komplexes an; der entsprechende Dibromo-komplex ist jedoch nicht mehr konfigurationsstabil und der Dijodo- sowie der Dithiocyanato-komplex ist nur in der trans-Form erhältlich²²⁷⁾.



Man erhält bei dieser Reaktion, die sich IR-spektroskopisch gut verfolgen läßt, kationische Mono- μ -azido-komplexe ($\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ bei 2051 cm^{-1} für $[\text{py}(\text{Co})\text{N}_3(\text{Co})\text{py}]^+ \text{BF}_4^-$).

3 neutrale Mono- μ -azido-komplexe (Versuch zur Darstellung)

Alkyl-aquo-cobaloxime reagieren mit Cyano-komplexen unter Austritt von Wasser zu neutralen cyanidverbrückten Komplexen^{228,229}) (Gl.46); die Cyanidbrücke ist schwach, die Verbindungen dissoziieren bereits in Chloroformlösung.



Die entsprechende Reaktion mit Azido-komplexen führt jedoch nicht zu azidverbrückten Verbindungen, unabhängig vom Chelatliganden und der trans-ständigen Base des eingesetzten Azido-komplexes $\text{N}_3\text{Co(chel)B}$. Auch die basenfreien Azido-cobaloxime zeigten keine Neigung zur Ausbildung von Azidbrücken (s. S.12) im Gegensatz zur Manganverbindung $\text{N}_3\text{Mn(acac)}_2$ ⁷²⁾.

III Isocyanato- und (Iso-) Thiocyanato-komplexe

Obwohl das Cyanation als ambidenten Pseudohalogenid über O und N koordinieren kann, bilden die Komplexe mit Metall-Sauerstoff-Bindung die Ausnahme²³⁰⁾. Trotz der (INDO-Rechnungen zufolge) fast gleichen Ladung²³¹⁾ beider koordinativen Zentren wird die Metall-Stickstoff-Bindung eindeutig bevorzugt, was der unterschiedlichen Orientierung und Ausdehnung der Orbitale an beiden Atomen zugeschrieben wird.

In dem dimeren Komplex $[\text{Ni}_2(\text{NCO})_2(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)_2] \text{BF}_4$ ²³²⁾ liegen "end to end" NCO-Brücken vor.

Beim Thiocyanat tritt dagegen viel leichter Bindungsisomerie auf²³⁰⁾.

1 Darstellung auf direktem Weg

Anionische Isocyanato-cobaloxime $[\text{OCN}(\text{Co})\text{Y}]^-$ ($\text{Y} = \text{J}, \text{NO}_2, \text{NCO}$) und der neutrale Komplex $\text{OCN}(\text{Co})\text{OH}_2$ sind bereits bekannt²³³⁾. Die neutralen Komplexe $\text{OCN}(\text{Co})\text{B}$ ($\text{B} = \text{PPh}_3, \text{py}, \text{NH}_3$) lassen sich nach Methode 1 (vergl. S.10) darstellen. Die charakteristischen ν_{NCO} -Absorptionen sind in Tab.18 aufgeführt. Die Frequenz ändert sich ebenfalls in Abhängigkeit von der Base B, jedoch läßt sich keine Korrelation zwischen der Donorstärke der Base und der Lage der $\nu_{\text{as NCO}}$ -Absorption aufstellen.

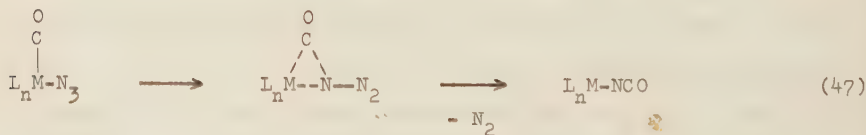
Auf dem gleichen Weg sind auch entsprechende (Iso-) Thiocyanato-komplexe zugänglich (Tab.18). Eine Entscheidung über N- oder S-Koordination ist hier mit Hilfe des IR-Spektrum nicht möglich, da die charakteristische ν_{CS} -Bande ($600\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$) durch Absorptionen der Chelatliganden (und der Basen) überdeckt wird (s.²³⁵⁾).

Verbindung	charakteristische IR-Frequenzen cm^{-1}
$\text{OCN}(\text{Co})\text{PPh}_3$	$\nu_{\text{as}} \text{NCO}: 2227 (\text{KBr}), 2167 (\text{CHCl}_3)$
$\text{OCN}(\text{Co})\text{py}$	" 2230sch, 2200 (KBr)
$\text{OCN}(\text{Co})\text{NH}_3$	" 2262 (KBr), 2282 (CHCl_3), $\nu_{\text{s}} \text{NCO}: 1162$
$(\text{OCN})_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$	" 2220 + 2182 (KBr)
$\text{NCS}(\text{Co})\text{PPh}_3$	2100 (KBr), 2108 (CHCl_3), 1158
$\text{NCSCo}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	2098, 848, 463
$(\text{NCS})_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$	2103 + 2112, 843

Tab. 18: Charakteristische Frequenzen von Isocyanato- und (Iso-) Thiocyanato-kobalt-chelatkomplexen

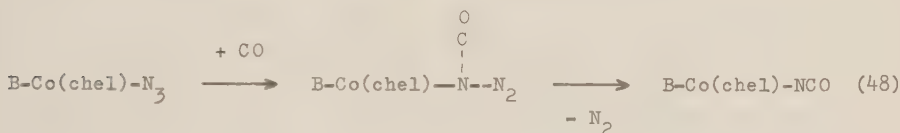
2 Darstellung von Isocyanato-kobalt-chelatkomplexen durch Umsetzung von Azido-komplexen mit CO

Bei der Umsetzung von Azido-komplexen mit CO in Lösung werden die entsprechenden Isocyanato-komplexe gebildet. Für die Reaktion wurde aufgrund von kinetischen Messungen der folgende Mechanismus vorgeschlagen¹³⁹⁾ (Gl.47):



Bei koordinativ ungesättigten Komplexen dürfte der Angriff des CO am Zentralatom erfolgen, was die hohe Geschwindigkeit dieser Umsetzung erklärt.

Die Reaktion von Azido-cobaloximen mit CO liefert ebenfalls Isocyanato-komplexe, die mit den auf direktem Weg dargestellten Verbindungen identisch sind; hier sind jedoch drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich ($p_{CO} = 40-50 \text{ atm}$; $T = 50-60^\circ\text{C}$), da hier ein Angriff des CO direkt am Azid erfolgen muß (Gl.48); eine Zwischenstufe mit der Koordinationszahl sieben kann hier ausgeschlossen werden.



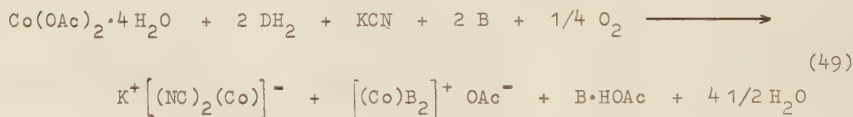
IV Cyano-komplexe

Cyano-komplexe sind von allen Pseudohalogenid-komplexen wohl am eingehendsten untersucht worden²³⁰⁾. Im allgemeinen liegt das Cyanid als einzähniger Ligand über C gebunden vor. Auch Brücken der Art M-C-N-M' , die auch bei Redox-Reaktionen auftreten, sind bekannt²³⁰⁾: Die cyanid-verbrückten Cobaloxime $\text{CH}_3(\text{Co})\text{-CN-(Co)B}$ ($\text{B} = \text{py}, \text{NC}_5\text{H}_{11}, \text{NH}_3$)²²⁸⁾ und $[\text{Et}(\text{Co})\text{-CN-M}(\text{CN})_5]^{n-}$ ²²⁹⁾ wurden kürzlich beschrieben; durch Röntgenstrukturanalyse ließ sich die Cyanidbrücke in dem Chelatkomplex $[\text{Cu}_2(\text{[14]-4,11-dienN}_4)_2\text{CN}] (\text{ClO}_4)_3$ nachweisen²³⁶⁾. Die ν_{CN} -Schwingung von Cyanidbrücken erscheint im IR-Spektrum bei höheren Wellenzahlen als die endständige.

Bei Spaltung von Cyanidbrücken können die N-gebundenen Isocyanid-komplexe entstehen²³⁰⁾, die jedoch -soweit bisher bekannt- sehr unbeständig sind.

1 Bildung diverser monomerer Komplexe

Im Gegensatz zu Literaturangaben^{55,77)} treten bei der Darstellung von einfachen Cyano-cobaloximen $\text{NC}(\text{Co})\text{B}$ ($\text{B} = \text{PPh}_3, \text{py}$) Schwierigkeiten auf; es bildet sich bevorzugt der bereits bekannte anionische Dicyano-komplex⁶⁴⁾ $\left[(\text{NC})_2(\text{Co})\right]^-$ (Gl.49):



Daraus lassen sich mit großvolumigen Kationen eine Reihe von Salzen gewinnen (Gl.50):



(MX = AsPh_4Cl , NEt_4J)

Lediglich in einigen Fällen sind die Cyano-cobaloxime direkt zugänglich ($\text{B} = \text{Imidazol}$ u.a.)²³⁷⁾; ansonsten muß der Umweg über den Thiocyanato-komplex gewählt werden^{64,228)}.

Überraschend ist der Komplex $\text{NC}(\text{Co})\text{N}_2\text{H}_4$ in sehr reiner Form und hoher Ausbeute direkt erhältlich; aufgrund seiner geringen Löslichkeit wird er vor Verdrängung der Base N_2H_4 durch weiteres Cyanid aus der Reaktionslösung entfernt.

Der Komplex $\text{NC}(\text{Co})\text{NH}_3$ ist gleichfalls direkt zugänglich, während er sonst bei der Umsetzung von $\left[(\text{NH}_3)_2(\text{Co})\right]\text{Cl}$ mit KCN neben dem Dicyano-komplex $\left[(\text{NC})_2(\text{Co})\right]^-$ nur als Nebenprodukt anfällt²³⁸⁾.

Die ν_{CN} -Schwingung ist in ihrer Lage abhängig von der trans-ständigen Base B (Tab.19), ohne daß sich eine Korrelation mit der Basen-

stärke angeben, läßt.

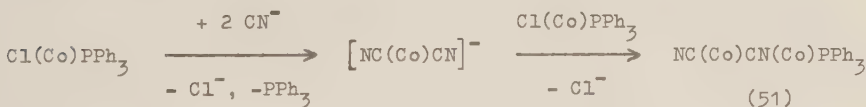
2 Bildung cyanidverbrückter Komplexe

Base B	$\nu_{\text{CN}} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
PPh_3	2155 ^{a)} 55,77)
py	2155 ^{a)} 55,77)
N_2H_4	2139 ^{a)}
NH_3	2140 ^{a)} 238), 2128 ^{b)}
CN^-	2230 ^{a)} 64)
OH_2	breit
a) in KBr, b) in DMSO	

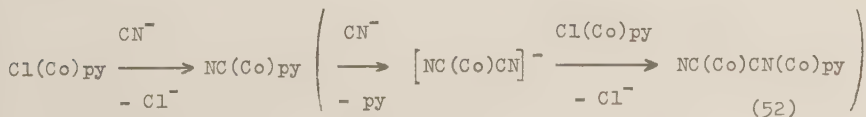
Tab. 19: ν_{CN} -Schwingungen von
Cyano-cobaloximen
 $\text{NC}(\text{Co})\text{B}$

Beim Versuch aus dem Chloro-komplex $\text{Cl}(\text{Co})\text{PPh}_3$ mit KCN den Cyano-komplex $\text{NC}(\text{Co})\text{PPh}_3$ zu gewinnen, wurde neben dem Dicyano-komplex $\text{K}[(\text{NC})_2(\text{Co})]$ der neutrale, cyanidverbrückte Komplex $\text{NC}(\text{Co})\text{CN}(\text{Co})\text{PPh}_3$ als Hauptprodukt erhalten (ν_{CN} bei 2192 und 2143 cm^{-1}); die Bande bei höheren Wellenzahlen ist der CN-Brücke zuzuschreiben.

Für die Bildung dieses Komplexes ist folgender Reaktionsweg plausibel



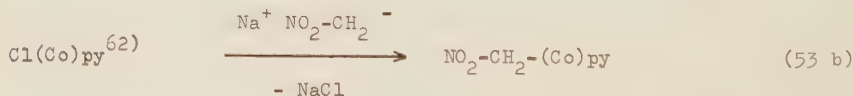
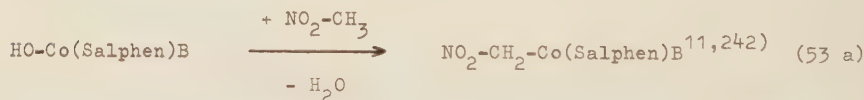
Die analoge Umsetzung mit dem Chloro-komplex $\text{Cl}(\text{Co})\text{py}$ liefert überwiegend den Cyano-komplex $\text{NC}(\text{Co})\text{py}$; hier ist die Base stärker gebunden als im Fall des Triphenyl-phosphins (vergl. Basenaustausch, S.11), sie wird nicht so leicht durch ein weiteres Cyanidion substituiert (Gl.52):



Beim fraktionierten Fällen der äthanolischen Lösung mit Pentan lassen sich allerdings geringe Mengen des cyanidverbrückten Komplexes $\text{NC}(\text{Co})\text{-CN}(\text{Co})\text{py}$ IR-spektroskopisch nachweisen (ν_{CN} bei 2192 und 2141 cm^{-1}). Ein ähnlicher anionischer cyanidverbrückter Komplex $\text{Ph}_2\text{J}^+[\text{NC}(\text{Co})\text{CN}(\text{Co})\text{CN}]^-$ (ν_{CN} bei 2180 und 2130 cm^{-1}) wurde beschrieben²³⁸⁾.

V Versuch zur Darstellung von Fulminato-komplexen

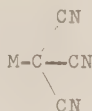
Auch in Fulminato-komplexen^{239,240)} ist das Pseudohalogenidion über den Kohlenstoff an das Metall gebunden. Fulminato-kobalt-chelatkomplexe sind bisher nicht beschrieben, jedoch wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, sie durch Umsetzung mit dem C-H-aciden Nitromethan herzustellen (vergl.^{239,241)}): In allen Fällen^{11,242)} wurde (Gl.53 a) ebenso wie in unserem Versuch (Gl.53 b) nur der entsprechende Nitromethanido-komplex erhalten:



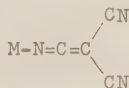
Behandeln mit wasserabspaltenden Mitteln (Acetanhydrid, P_2O_5) führte nicht zum gewünschte Fulminato-komplex, doch sollte die Metathese mit Tetraphenyl-arsonium-fulminat²⁴³⁾ erfolgreich sein.

VI Tricyano-methanido-komplexe

Prinzipiell kann das Tricyano-methanidion²⁴⁴⁾ über Kohlenstoff (Typ A) oder Stickstoff (Typ B) an das Zentralatom gebunden sein:



(Typ A, C_{3v})



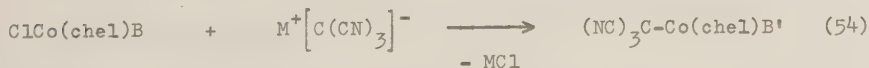
(Typ B, C_{2v})

Wie "extended Hückel-Rechnungen" zeigen, weist das Stickstoffatom ($\sigma + \pi = -1,144$) eine höhere Elektronendichte als das zentrale Kohlenstoffatom ($\sigma + \pi = 0,0374$) auf²⁴⁵⁾. Koordination erfolgt daher in vielen Fällen über das Stickstoffatom^{230,246)}, das als hartes Nucleophil an harten Zentren angreift.

Hinweise auf das Vorliegen einer Metall-Kohlenstoff-Bindung gibt es für einige Platinverbindungen²⁴⁶⁾ und für Carbonyl-metallat-anionen wie $[\text{W}(\text{CO})_5-\text{C}(\text{CN})_3]^-$ ²⁴⁷⁾ sowie für die Malonitrilato-kobalt-chelat-komplexe $\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_n-\text{CH}(\text{CN})_2$ ²⁴⁸⁾.

1 Darstellung durch Metathese

Tricyano-methanido-kobalt-chelatkomplexe sind durch Umsetzung des entsprechenden Chloro-komplexes mit einem Salz des Tricyano-methanids zugänglich (Gl.54):



(M = K; chel = Salphen, B = PPh₃ und chel = (DO)(DOH)pn, B = Cl⁻; B = B')

(M = Ag; chel = (DH)₂, B = PPh₃, py und chel = (DO)(DOH)pn, B' = C(CN)₃)

Der Reaktionsablauf wird durch den cis-Liganden beeinflusst: Während die Metathese beim Salphen-komplex leicht mit dem Kaliumsalz abläuft, findet sie beim Cobaloxim-komplex nur mit dem Silbersalz statt (vergl. S.16).

Der stärkere Donorligand erhöht nämlich die negative Ladung des Chlors δ^- entsprechend $B(chel)Co-Cl$ und erleichtert dadurch die Substitution.

Zusätzlich macht sich der trans-Effekt der Base bemerkbar: Der Triphenyl-phosphin-komplex reagiert wesentlich rascher als der pyridin-substituierte, da das Phosphin durch seinen größeren trans-Effekt den Chloro-liganden stärker labilisiert.

Bei der Umsetzung des trans-Dichloro-komplexes $Cl_2Co(DO)(DOH)pn$ mit Kalium-tricyano-methanid erfolgt Monosubstitution: Das Chlorid übt offensichtlich einen größeren trans-Effekt als das Tricyano-methanid aus *).

Mit Liganden, die einen stärkeren trans-Effekt als das Chlorid ausüben (z.B. NCO^- , N_3^- , SCN^- , CN^-), erhält man dagegen stets das Disubstitutionsprodukt (s.o.).

Der entsprechende Bis-(tricyano-methanido-)komplex läßt sich schließlich mit dem Silbersalz gewinnen.

2 Diskussion der IR-Spektren

Im IR-Spektrum sind für Typ A (C_{3v}) zwei und für Typ B (C_{2v}) drei charakteristische ν_{CN} -Schwingungen zu erwarten (A_1 und E bzw. $2 A_1$ und B_1). Bei allen hier dargestellten Tricyano-methanido-komplexen

*) Das Tricyano-methanidion ist wegen der drei "elektronenziehenden" Cyanidgruppen als schwacher σ -Donor anzusehen.

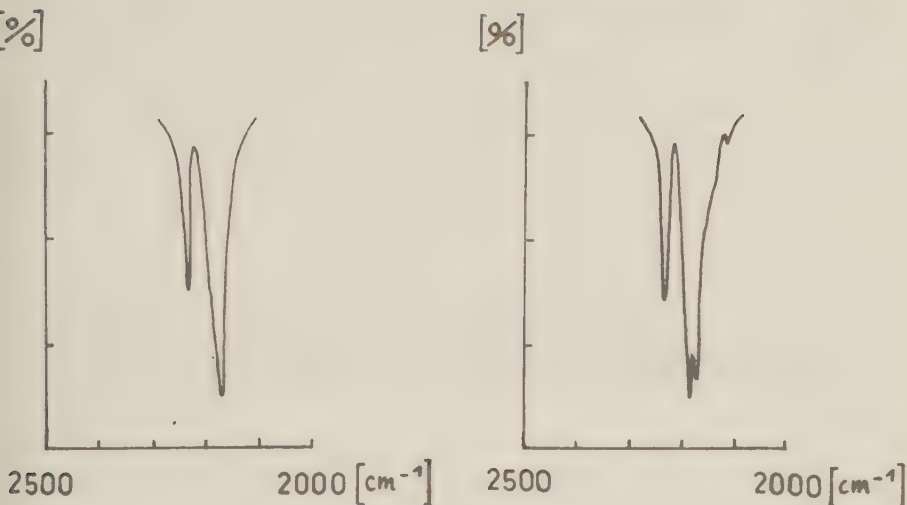


Abb. 23: ν_{CN} -Absorptionen des Komplexes $(\text{NC})_3\text{C-Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]\text{Cl}$
 a) in CHCl_3 (2243, 2187 cm^{-1}); b) in KBr (2255, 2190,
 2178, 2132 cm^{-1})

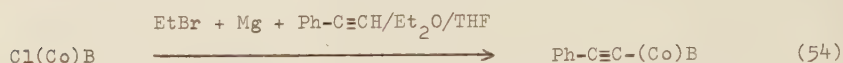
treten in CHCl_3 -Lösung jeweils nur zwei IR-Absorptionen im fraglichen Bereich auf (Abb.23), was auf Metall-Kohlenstoff-Bindung hinweist.

Raman-Messungen waren bisher nicht möglich, da sich die tiefgefärbten Verbindungen im Strahlengang zersetzen. Für ^{14}N -NMR-spektroskopische Untersuchungen reichte die Löslichkeit der Verbindungen nicht aus.

VII Alkinyll-komplexe

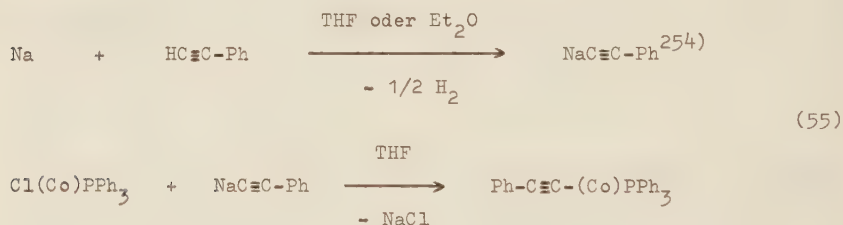
Bisher sind nur wenige Alkinyll-kobalt-chelatkomplexe bekannt²⁴⁹⁻²⁵³).

Cobaloxime, die Phenyl-acetylid als Liganden enthalten, sind durch Umsetzung des Chloro-komplexes mit Phenyl-äthynyl-magnesiumbromid zugänglich (Gl.54):

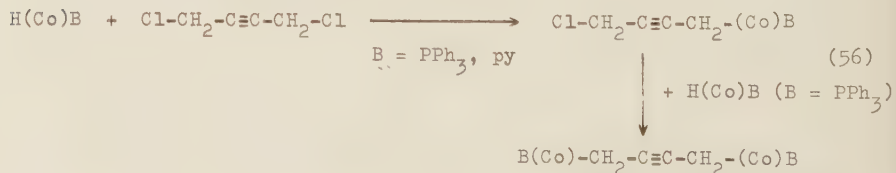


(B = py^{58,59}, PPh₃)

Der phosphinhaltige Komplex wird in besserer Ausbeute durch Umsetzung des Chloro-komplexes mit Natrium-phenylacetylid²⁵⁴⁾ erhalten (Gl.55):



Während bei der Umsetzung des Hydrido-pyridin-cobaloxim mit 1,4-Dichlor-butin-2 der monomere Komplex gebildet wird (Gl.56), wird beim phosphinhaltigen ein Gemisch aus monomerem und dimerem Komplex (butinverbrückt) erhalten:



Ein ähnlicher Reaktionsunterschied in Abhängigkeit von der Base wurde

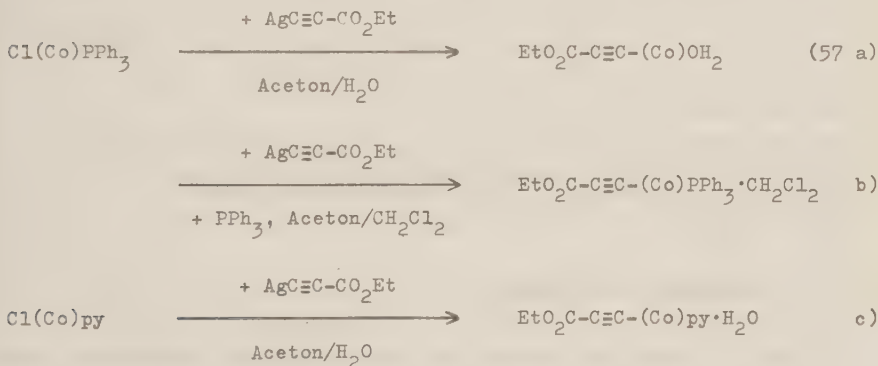
auch bei anderen Umsetzungen festgestellt (vergl. S.96).

Weitere Alkynyl-komplexe lassen sich durch Umsetzung mit dem Anion des Propiolsäure-esters gewinnen (Gl. 56), das als Silbersalz eingesetzt wurde:

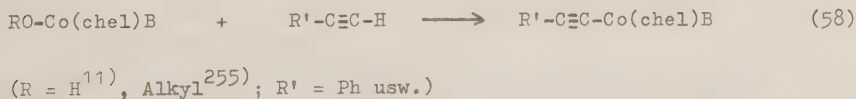


Das hellgraue Silbersalz ist nicht schlagempfindlich und verbrennt beim Entzünden mit aufleuchtender Flamme.

Je nach den Reaktionsbedingungen erhält man folgende Verbindungen (Gl.57 a-c):



Andere Alkynyl-komplexe wurden bei der Reaktion von Azido-kobalt-chelatkomplexen mit C-H-aciden Alkinen festgestellt (vergl. S.47); diese reagieren auch mit Hydroxy-¹¹⁾ bzw. Alkoxy-kobalt-chelatkomplexen²⁵⁵⁾ zu Alkynyl-verbindungen (Gl.58):



Charakteristisch für die IR-Spektren der Alkynyl-komplexe ist die $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingung bei ungefähr 2100 cm⁻¹.

C Praktischer Teil*)

a Vorbemerkungen

a) 1 Arbeitsmethodik

Bis auf die Reaktionen mit Co^{II} - und Co^{I} -Komplexen ist ein Arbeiten unter Stickstoff als Schutzgas nicht unbedingt erforderlich, da sämtliche Co^{III} -Verbindungen luftstabil sind; vor allem bei den Cycloadditionsreaktionen jedoch hat sich ein Arbeiten unter Luftausschluß als günstig für die Reinheit der Reaktionsprodukte erwiesen.

Bei der jeweiligen Arbeitsvorschrift findet sich deshalb ein Hinweis, wenn auf Luftausschluß zu achten ist. In diesen Fällen wurden getrocknete und im Stickstoffstrom destillierte Lösungsmittel verwendet; als Reaktionsgefäße dienten dann Schlenk-Kolben bzw. -Rohre sowie Fritten mit angesetztem Hahn.

Wenn nicht anders vermerkt, wurden die isolierten Substanzen im Hochvakuum (ca. 10^{-3} torr) von Lösungsmiteileinschlüssen und flüchtigen Verunreinigungen befreit.

Bei photochemischen Reaktionen wurde ein Hg-Hochdruckbrenner, Typ TQ 150 (Fa. ORIGINAL HANAU) in wassergekühltem Tauchrohr aus Quarz zur Bestrahlung verwendet.

a) 2 physikalische Messungen

Übersichtsmessungen von IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infracord Modell 137 ausgeführt; für genaue Messungen^{*)} ebenso wie für kinetische Messungen wurde ein Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer Modell 525 benutzt; zur exakten Feststellung der Bandenlage wurde die Abszisse gedehnt (KBr- und Lösungsspektren).

*) Herrn cand.chem. B.Jablonski, Herrn cand.rer.nat. M.Riederer und Fräulein Th.Jontczak danke ich sehr für die einsatzfreudige und fleißige Mitarbeit.

†) Frau Hanatschek danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. W.Danzer und Fräulein Bienlein für die Aufnahme der ^1H -NMR- sowie Herrn Dipl.-Chem. Wolfgart für die Aufnahme der ^{14}N -NMR-Spektren, Fräulein Th.Jontczak für die Molekulargewichtsbestimmungen und Frau Moser sowie Herrn Schönauer für die Ausführung der Analysen.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzgerät Varian A 60 aufgenommen ^{*)}; die Aufnahme der ^{14}N -NMR-Spektren erfolgte mit einem Kernresonanzspektrometer Varian HA 100 ^{*)}.

Molekulargewichte wurden mit Hilfe eines Mechrolab-Dampfdruck-Osmometers bestimmt ^{*)}.

Die molare Leitfähigkeit wurde mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät LBR der Fa. WTW Weilheim ermittelt.

Die angegebenen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (die meisten Chelatkomplexe weisen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern ein Zersetzungsintervall auf, während dessen sich die Verbindung langsam dunkler färbt, bis sie schließlich schwarz ist) sind nicht korrigiert.

Anzumerken ist, daß die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der beschriebenen Komplexe nicht als Charakteristikum einer individuellen Verbindung anzusehen sind, da sie je nach der Darstellungsmethode schwanken; vielmehr geben sie Aufschluß über die thermische Stabilität der betreffenden Verbindung.

a) 3 Analysen

Die Werte der C,H,N-Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für anorganische Chemie der Universität München bestimmt ^{*)}.

Der qualitative Nachweis anderer Elemente erfolgte nach den üblichen Methoden, jedoch mußte der Chlornachweis durch Oxidation der Substanz in einer Nitratschmelze vorgenommen werden, da sich beim Aufschluß mit metallischem Natrium wegen des hohen Stickstoffgehaltes der Verbindungen viel Cyanid bildet; der Nachweis von Chlorid neben viel Cyanid läßt sich nicht eindeutig ausführen.

Die Werte der Kohlenstoffanalyse liegen in einigen Fällen beträchtlich zu niedrig, was auf einen Fehler in der Analysenmethode zurückzuführen ist; diese Werte sind trotzdem der Vollständigkeit halber angegeben.

a) 4 Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Chemikalien sind im Handel erhältlich; sie wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Verbindungen, die nicht käuflich, aber bereits beschrieben sind, wurden nach zitierten Literaturangaben (s. Darstellung der einzelnen Verbindungen) hergestellt.

a) 5 Ausbeuten

Auf die Aufarbeitung von Mutterlaugen wurde häufig verzichtet, insbesondere wenn sich dem IR-Spektrum nach Zersetzungsprodukte gebildet hatten; in diesen Fällen werden keine Angaben über die Größe der Ausbeute gemacht.

a) 6 Gefahren

Sämtliche beschriebenen Verbindungen sind stabil und nicht explosiv. Man hüte sich vor dem Einatmen der toxischen Stäube der Kobalt-Schiffbasen-Komplexe. Auch gegen Einwirkungen der verwendeten und der beschriebenen Verbindungen (vor allem in Lösung) auf die Haut sind Schutzmaßnahmen zu treffen. Fällungen, die oftmals größere Lösungsmittelmengen erfordern, sind in gut arbeitenden Digestorien auszuführen.

b Darstellung der Verbindungen

I Azido-kobalt-chelatkomplexe und Reaktionen am Azidliganden

1 Bildung der Azidokomplexe

Sämtliche hier beschriebenen Azido-kobalt-chelatkomplexe sind schlagunempfindlich, nicht explosibel und bis mindestens 150°C thermisch stabil; sie lassen sich daher auch in größeren Mengen gefahrlos handhaben.

1.1 Darstellung von Azido-cobaloximen mit verschiedenen Basen

1.1.1 direkte Darstellung

Durch Variation der Reaktionsbedingungen wurde gefunden, daß die von G.N.Schrauzer angegebene Darstellungsvorschrift für Cobaloxime⁵⁷⁾ abzuändern ist, um optimale Ausbeuten zu erzielen bzw. um überhaupt den gewünschten Komplex (z.B. $B = P(OEt)_3$) zu erhalten.

Methanol erwies sich als günstigeres Lösungsmittel als Äthanol, weil sich in heißem Äthanol einige der Komplexe bereits zu zersetzen beginnen.

Vorteilhaft ist es, erst das Diacetyl-dioxim im Alkohol zu lösen und dann das Kobaltacetat zuzufügen.

Die Zugabe von einem Äquivalent der Base und einem Äquivalent äthanolischer KOH führte nur für die Verbindungen mit $B = PPh_3$, H_2N-Ph zum Ergebnis; die Ausbeute ist zwar niedriger, aber die Analysenwerte fallen besser aus:

1,25 g (10 mMol) DH_2 werden in 50 ml EtOH zum Sieden erhitzt; 1,25 g (5 mMol) $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ und 0,5 g (7,5 mMol) NaN_3 werden nacheinander zugegeben; ohne weiter zu erhitzen werden 1,31 g (5 mMol) PPh_3 und 0,28 g (5 mMol) KOH in 2 ml EtOH gelöst unter Rühren zugefügt; 15 Min. leitet man Preßluft durch die Lösung (Abzug!); das Produkt fällt dabei z.T. bereits aus; zur Erhöhung der Ausbeute läßt man über Nacht stehen; über einen Glasfiltertiegel (G 3 oder 4) wird abgesaugt, mit EtOH, H_2O , EtOH und Et_2O gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 2,25 g (53 %) $N_3(Co)PPh_3$ ($C_{26}H_{29}CoN_7O_4$)

Analyse % :	C: 52,60;	H: 4,92;	N: 16,52;	MG: 593,2	(berechnet)
	51,29	4,95	16,40	-	(gefunden)

Setzt man statt PPh_3 0,47 g (5 mMol) Anilin als Base ein, so erhält man den entsprechenden Azido-komplex; aus heißem MeOH wird umkristallisiert.

Ausbeute: 0,69 g (26 %) $N_3(Co)NH_2-Ph$ ($C_{14}H_{21}CoN_8O_4$) - filzige Nadeln

Analyse % :	C: 39,61;	H: 4,99;	N: 26,42;	MG: 424,2	(berechnet)
	39,30	5,61	25,20	-	(gefunden)

Nach Zugabe einer festen Base ($SbPh_3$, $AsPh_3$, PPh_3 , $P(C_6H_{11})_3$ u.a.) wird noch einmal ganz kurz zum Sieden erhitzt, um die gesamte Basenmenge in Lösung zu bringen.

Da die Löslichkeit der einzelnen Komplexe in Methanol bzw. Äthanol sehr verschieden ist, wird es bei einigen leichtlöslichen ($B = P(OEt)_3$, NH_2-Ph) erforderlich, die Reaktionslösung nach beendeter Umsetzung stark einzuengen, was am einfachsten durch verlängertes Durchleiten von Preßluft durch die Lösung (Abzug!) erreicht wird.

Zur Reinigung wird der gebildete Niederschlag nach dem Abfiltrieren erst mit wenig Äthanol, dann so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos durch die Fritte läuft, wobei allerdings zu beachten ist, daß sich einige Verbindungen ($B = P(OEt)_3$, NH_3 , N_2H_4 , $NH_2-n-But$) mäßig gut in Wasser lösen; anschließend wird nochmals mit Äthanol, dann mit Et_2O bzw. PÄ nachgewaschen (der Komplex mit $B = P(OEt)_3$ ist in beiden Solventien löslich!).

Base	Summenformel	Molgewicht		Werte der C, H, N-Elementaranalysen [%]			
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
AsPh ₃	C ₂₆ H ₂₉ AsCoN ₇ O ₄	637,1	686,6	48,97	48,46	4,59	4,87
SbPh ₃	C ₂₆ H ₂₉ SbCoN ₇ O ₄	684,0	686,0	45,62	45,45	4,27	4,38
PPh ₃	C ₂₆ H ₂₉ CoN ₇ O ₄ P	593,2	588,5	52,60	52,49	4,93	5,23
P(C ₆ H ₁₁) ₃	C ₂₆ H ₄₇ CoN ₇ O ₄ P	611,3	657,3	51,04	50,69	7,75	7,58
P(OPh) ₃	C ₂₆ H ₂₉ CoN ₇ O ₇ P	641,2	-	48,66	48,78	4,56	4,76
P(OEt) ₃	C ₁₄ H ₂₉ CoN ₇ O ₇ P	497,2	489,7	33,79	34,10	5,88	6,14
P(n-But) ₃ · 1/2 CHCl ₃	C ₂₀ H ₅₄ Cl _{1,5} CoN ₇ O ₄ P	522,8	-	41,51	42,57	7,05	7,73
PEt ₃ · Et ₂ O	C ₁₈ H ₃₉ CoN ₇ O ₅ P	523,5	-	41,30	40,25	7,51	6,21
NH ₂ -n-But ;	C ₁₂ H ₂₅ CoN ₈ O ₄	404,2	-	35,63	35,68	6,23	6,29
NH ₂ Ph	C ₁₄ H ₂₁ CoN ₈ O ₄	424,2	443,0	39,61	39,72	4,99	5,31
py	C ₁₃ H ₁₉ CoN ₈ O ₄	410,1	441,0	38,04	37,75	4,67	5,06
NH(CH ₂ -) ₅	C ₁₃ H ₂₅ CoN ₈ O ₄	416,2	425,0	37,48	37,63	6,05	5,71
NH(CH ₂ -) ₂ · 1/2 CHCl ₃	C ₁₀ H ₁₉ Cl _{1,5} CoN ₈ O ₄	433,9	-	29,06	30,44	4,53	4,61
NH ₃	C ₈ H ₁₇ CoN ₈ O ₄	348,1	-	27,58	27,90	4,92	5,22
NH ₂ -NHPh	C ₁₄ H ₂₂ CoN ₉ O ₄	439,2	462,5	38,25	37,88	5,05	5,25
N ₂ H ₄	C ₈ H ₁₈ CoN ₉ O ₄	363,1	-	26,44	25,68	5,00	5,27
NH=C(NH ₂) ₂	C ₉ H ₁₉ CoN ₁₀ O ₄	390,3	-	27,70	27,79	4,91	5,69
--	C ₈ H ₁₄ CoN ₇ O ₄	331,2	-	28,10	27,85	4,23	4,87
OH ₂	C ₈ H ₁₆ CoN ₇ O ₅	349,2	-	27,51	27,56	4,63	5,02
						28,08	28,80

Tab. 20: Molgewichte und Werte der C, H, N-Elementaranalysen von neutralen Azido-cobaloximen N₃(Co)B mit verschiedenen Basen B

Base	Fp bzw. Z [°C]	Ausbeute [%]	Lsgm. zum Umkrist.	Farbe u. Aussehen
AsPh ₃	189 - 194 Z	91	EtOH	schwarzbraun
SbPh ₃	178 - 182 Z	48	-	fahlbraun
PPh ₃	189 - 192 Z	86	-	dunkelbraun (krist.)
P(C ₆ H ₁₁) ₃	178 - 181 Z	69	MeOH	braun
P(OPh) ₃	184 - 187 Z	68	-	rotorange
P(OEt) ₃	148 - 149 Fp	26	CH ₂ Cl ₂ /Pä	hellorange
P(n-But) ₃ · 1/2 CHCl ₃	-	19	CHCl ₃ /Pä	rote Spieße
PtEt ₃	-	28	EtOH	hellrote Nadeln
NH ₂ -n-But	190 - 191 Fp	23	-	orangebraun
NH ₂ -Ph	ab 200 Z	33	MeOH	braune, filzige Nadeln
py	ab 187 Z	63	CH ₂ Cl ₂ /Pä	dunkelrot (krist.)
NH(CH ₂ -) ₅	192 - 200 Z	41	"	rotbraun
NH(CH ₂ -) ₂ · 1/2 CHCl ₃	-	27	CHCl ₃ /Pä	dunkelrote Plättchen
NH ₃	ab 222 Z	76	-	dunkelrot (krist.)
NH ₂ -NHPh	ab 166 Z	88	-	rotbraun
N ₂ H ₄	283 - 288 Z	24	-	gelbbraun
NH=C(NH ₂) ₂	ab 244 dunkler, bis 300 keine Z	63	-	rotbraun
--	-	ca. 40	-	beige
OH ₂	-	21	-	schmutzig gelbbraun

Tab. 21: Einige Charakteristika von Azido-cobaloximen N₃(Co)B mit verschiedenen Basen B

und an der Luft getrocknet.

Eine typische Darstellungsweise ist folgende:

15,1 g (130 mmol) DH_2 werden in 400 ml Methanol in einem Erlenmeyer-Kolben zum Sieden erhitzt, bis alles gelöst ist. In der Siedehitze werden 15,0 g = 60 mmol $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ unter Rühren mit dem Magnetrührer zugefügt, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Dann wird der Kolben auf einen anderen kalten Magnetrührer gesetzt. Sofort anschließend werden 6,0 g (92 mmol) NaN_3 unter Rühren dazu gegeben, wodurch die Lösung einen Rotstich bekommt. Dann folgen sofort 32,2 g (120 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$, worauf sich das Durchleiten eines starken Preßluftstroms durch die Lösung anschließt (Abzug!); der Kolben wird mit einem Uhrglas mit Loch abgedeckt.

Es fällt allmählich ein feinkristalliner Niederschlag aus. Nach 1 h ist die Oxidation beendet und die Lösung genügend eingengt; der Niederschlag wird über eine Nutsche abgesaugt, mit Äthanol, viel Wasser (bis das Filtrat farblos ist), nochmals mit Äthanol und schließlich mit Et_2O oder PÄ gewaschen. Das erhaltene rotorangene Pulver wird an der Luft getrocknet. Ausbeute: 19,3 g (50 %). Molgewichte und Werte der C,H,N-Elementaranalysen sowie einige charakteristische Eigenschaften der dargestellten neutralen Azido-cobaloxime sind in den Tabellen 20 und 21 aufgeführt.

1.1.2 durch Basenaustausch

Triphenyl-phosphin wird besonders leicht von anderen Basen mit stärkeren Donor-/Akzeptor-Eigenschaften substituiert, weshalb Komplexe mit dieser Base zur Darstellung von Verbindungen mit anderen Basen, die sonst schwer zugänglich sind (z.B. $\text{B} = \text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$), mittels eines Basenaustausches als Ausgangsverbindungen sehr gut geeignet sind.

Die Verbindungen mit $\text{B} = \text{P}(\text{n-But})_3$, PEt_3 , py, $\text{NH}(\text{CH}_2)_2$, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ konnten auf diese Weise erhalten werden; der Komplex mit $\text{B} = \text{py}$ ist auch auf direktem Weg gut darstellbar.

Folgendermaßen wird verfahren:

1,0 g (1,69 mmol) $\text{N}_3(\text{Co})\text{PPH}_3$ werden in 10 ml CHCl_3 gelöst; die Lösung wird filtriert und unter Zugabe von 0,34 g (1,69 mmol) $\text{P}(\text{n-But})_3$ 15 Min. zum Sieden erhitzt; nach dem Abkühlen werden 35 ml Et_2O zugefügt; über Nacht läßt man bei -30°C auskristallisieren; die orangeroten Nadeln werden abgesaugt, mit Et_2O und PÄ gewaschen und unter Zugabe von $\text{P}(\text{n-But})_3$ in CHCl_3 gelöst, kurz erwärmt und mit PÄ zur Kristallisation gebracht; es wird wiederum abgesaugt, gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 19 % (s.Tab.20 u.21)

In ähnlicher Weise wird der Azido-komplex mit Guanidin als Base erhalten: 2,0 g (3,4 mMol) $N_3(Co)PPh_3$ werden in 100 ml EtOH erwärmt; 0,33 g (3,4 mMol) $NH=C(NH_2)_2 \cdot HCl$ werden in einer Lösung von 0,18 g (3,4 mMol) KOH in 20 ml EtOH zum Sieden erhitzt; die beiden Lösungen werden vereinigt und 1 h am Sieden gehalten; man läßt über Nacht stehen, filtriert den Niederschlag von $N_3(Co)NH=C(NH_2)_2$ (s. Tab.20 u. 21) ab, wäscht ihn mit H_2O , EtOH u. PÄ und trocknet ihn an der Luft.

1.1.3 durch Anionenaustausch (Metathese)

2,35 g (4 mMol) $Cl(Co)PPh_3$ ⁶²⁾ werden unter Rühren in 30 ml EtOH erwärmt; 0,33 g (5 mMol) NaN_3 (in 5 ml H_2O gelöst) werden zugegeben; 1/2 h lang wird zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung dunkel färbt; man läßt abkühlen, filtriert den Niederschlag von $N_3(Co)PPh_3$ (s. Tab.20 u. 21) ab, wäscht ihn mit EtOH u. PÄ und trocknet ihn an der Luft.

Ausbeute: 2,17 g (92 %) (identisch mit dem auf direktem Weg erhaltenen Komplex $N_3(Co)PPh_3$)

1.2 Darstellung anionischer Oximkomplexe

1.2.1 $Na^+ [(N_3)_2(Co)]^- \cdot EtOH$

10,0 g (40 mMol) $Co(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$ und 5,6 g (43 mMol) NaN_3 werden zusammen in 120 ml H_2O gelöst und mit der Lösung von 9,8 g (80 mMol) DH_2 in 200 ml EtOH vereinigt; durch die gebildete rote Lösung wird 2 h Preßluft geleitet; man läßt 2 d bei RT stehen und filtriert dann den ausgefallenen Niederschlag von $Na [(N_3)_2(Co)]^- \cdot EtOH$ (s. Tab. 22 u. 24) ab; dieser wird mit H_2O , EtOH u. PÄ gewaschen und im HV getrocknet.

1.2.2 $M^+ [(N_3)_2(Co)]^-$

Nach dem Durchleiten von Preßluft (s.o. bei 1.2.1) wird die Lösung mit 40 mMol des Salzes M^+Cl^- (gelöst in 50 ml EtOH) versetzt.

Base/Kation	Summenformel	Molgewicht		Werte der C,H,N-Elementaranalysen [%]			
		ber.	gef.	ber.	C	ber.	H gef. ber. N gef.
$N_3^-/Na^+ \cdot EtOH$	$C_{10}H_{20}CoNaN_{10}O_5$	442,0	-	27,15	28,74	5,40	4,82 31,67 31,07
$N_3^-/PPh_3(t-Bu)^+ \cdot H_2O$	$C_{30}H_{40}CoN_{10}O_5P$	710,6	-	50,71	51,05	5,67	6,00 19,71 18,99
$N_3^-/NEt_4^+ \cdot EtOH$	$C_{18}H_{40}CoN_{11}O_5$	549,5	-	39,34	39,51	7,34	7,14 28,04 28,68
$N_3^-/AsPh_4^+$	$C_{32}H_{34}AsCoN_{10}O_4$	755,9	-	50,84	51,10	4,53	4,64 18,53 18,44
$J_2^-/NiEt_4^+ \cdot 3 EtOH$	$C_{18}H_{44}CoJN_7O_7$	656,5	-	32,93	32,01	6,77	7,90 14,94 16,53
$N_3^-/H^+ \cdot 3 H_2O$	$C_8H_{22}CoN_{10}O_7$	428,3	-	22,43	26,35	4,95	5,40 32,71 31,70

Tab. 22: Molgewichte und Werte der C,H,N-Elementaranalyse von anionischen Azido-cobaloximen $[N_3(Co)X]^-$ (X = N₃, J) mit verschiedenen Kationen

Verbindung	Summenformel	Molgewicht		Werte der C,H,N-Elementaranalysen [%]			
		ber.	gef.	ber.	C	ber.	H gef. ber. N gef.
$N_3Co(PH)_2PPh_3$	$C_{46}H_{37}CoN_7O_4P$	844,0	1025,0	65,62	65,01	4,43	4,78 11,65 9,55
$N_3Co(NH)_2PPh_3$	$C_{30}H_{33}CoN_7O_4P$	645,6	684,0	55,82	55,75	5,14	5,00 15,19 15,24
$N_3Co(GH)_2PPh_3 \cdot Et_2O$	$C_{23}H_{31}CoN_7O_5P$	575,5	-	48,00	48,93	5,44	3,94 17,04 17,84

Tab. 23: Molgewichte und Werte der C,H,N-Elementaranalysen von neutralen Oxim-komplexen $N_3Co(cycl)PPh_3$ mit verschiedenen Oximliganden

Base/Kation	Fp bzw. Z [°C]	Ausbeute [%]	Lsgm. zum Umkrist.	Farbe und Aussehen
$N_3^- / Na^+ \cdot EtOH$	400	48	-	hell-rotbraun
$N_3^- / PPh_3(t-Bu)_2 \cdot H_2O$	120 - 122 Fp	52	1) $CHCl_3/P\ddot{A}$, 2) $EtOH/iA$	beiges Pulver
$N_3^- / NEt_4^+ \cdot EtOH$	180 - 185 Z	39	$CH_2Cl_2/P\ddot{A}$	beigebraun
$N_3^- / AsPh_4^+$	216 - 217 Fp	56	-	goldgelbe Nadelchen
$N_3^- / NMe_4^+ \cdot 3 EtOH$	370 - 376 Z	37	-	altrosa Pulver
$N_3^- / H^+ \cdot 3 H_2O$	-	23	-	hellbeige

Tab. 24: Einige Charakteristika von anionischen Azido-cobaloximen $[N_3(Co)X]^-$ ($X = N_3, J$, mit verschiedenen Kationen (vergl. Tab.22)

Verbindung	Fp bzw. Z [°C]	Ausbeute [%]	Lsgm. zum Umkrist.	Farbe und Aussehen
$N_3Co(PH)_2PPh_3$	ab 176 Z	65	THF/ $P\ddot{A}$	dunkelbraun
$N_3Co(NH)_2PPh_3$	ab 198 Z	18	THF/ $P\ddot{A}$	hell-rotbraun
$N_3Co(GH)_2PPh_3 \cdot Et_2O$	ab 186 Z	32	-	dunkel-rotbraun

Tab. 25: Einige Charakteristika von neutralen Oxim-komplexen mit verschiedenen Oximliganden.
(vergl. Tab.23)

1.2.2.1 M = N₄

Aus dieser Lösung wird mit Et₂O gefällt; der Niederschlag wird an der Luft getrocknet, in CHCl₃ gelöst und unter Zugabe von Na₂SO₄ als Trockenmittel über Nacht stehen gelassen; das Trockenmittel wird abfiltriert; das Filtrat wird mit PÄ versetzt, wobei man einen öligen Niederschlag erhält, der abfiltriert wird; diesen nimmt man in 50 ml CH₂Cl₂ auf; die Lösung wird unter starkem Turbinieren in ca. 1 l PÄ filtriert; der gebildete Niederschlag von $\text{NEt}_4[(\text{N}_3)_2(\text{Co})] \cdot \text{EtOH}$ (s. Tab. 22 u. 24) wird abfiltriert und im HV getrocknet.

1.2.2.2 M = AsPh₄

Kurze Zeit nach Zugabe der Lösung von AsPh₄Cl (unter Rühren) kristallisieren goldgelbe Nadelchen aus, die über einen Glasfiltertiegel abfiltriert, mit H₂O, EtOH u. PÄ gewaschen und im HV getrocknet werden (s. Tab. 22 u. 24).

1.2.2.3 M = PPh₃-t-But

Aus der Lösung wird mit Et₂O gefällt, wobei man ein Öl erhält, das in CHCl₃ aufgenommen wird; die Lösung wird mit Na₂SO₄ getrocknet, über Nacht stehen gelassen und dann in ca. 1 l PÄ filtriert; der olivegrüne Niederschlag wird abfiltriert, mit PÄ gewaschen und an der Luft getrocknet; schließlich wird er in EtOH gelöst; die Lösung wird wiederum in PÄ filtriert; der Niederschlag wird abfiltriert und mit PÄ gewaschen; beim Trocknen im HV erhält man ein beigefarbenes Pulver von $\text{PPh}_3\text{-t-But}^+[(\text{N}_3)_2(\text{Co})]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s. Tab. 22 u. 24)

1.2.3 NMe₄[N₃(Co)J]·3 EtOH

Obige Lösung (s.o. bei 1.2.1) versetzt man mit 40 mmol Me₄N⁺J⁻ (in Substanz) und rührt 1 h bei RT; unter Rühren wird in viel Et₂O filtriert; der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit EtOH, Et₂O u. PÄ gewaschen und im HV getrocknet; man erhält den Komplex NMe₄[N₃(Co)J]·3 EtOH

(s. Tab. 22 u. 24).

1.2.4 $\text{H}[(\text{N}_3)_2(\text{Co})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

5 mmol des Komplexes $\text{Na}[(\text{N}_3)_2(\text{Co})] \cdot \text{EtOH}$ werden in 20 ml Aceton aufgenommen und tropfenweise unter Rühren mit konz. HClO_4 versetzt (Abzug!), bis Farbumschlag von rot-violett nach braun eintritt; die Lösung wird mit 20 ml H_2C verdünnt und dann im Wasserstrahlvakuum auf ca. 1/4 des Volumens langsam eingeengt; der gebildete Niederschlag wird abfiltriert (das saure Filtrat wird verworfen), mit wenig EtOH und Et_2O gewaschen und im HV getrocknet; man erhält den Komplex $\text{H}[(\text{N}_3)_2(\text{Co})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ als hellbeiges Pulver (s. Tab. 22 u. 24).

1.3 Darstellung von weiteren neutralen Oximkomplexen

1.3.1 $\text{N}_3\text{Co}(\text{PH})_2\text{PPh}_3$

2,0 g (8 mmol) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden in der Wärme in 300 ml EtOH gelöst; nacheinander werden unter Erwärmen und Rühren 4,0 g (16 mmol) PH_2 , 0,8 g (12 mmol) NaN_3 (in 10 ml H_2O gelöst) und 4,2 g (16 mmol) PPh_3 zugegeben; die Lösung wird filtriert, zum Sieden erhitzt, und dann wird Preßluft bis zur Trockene durch die Lösung geleitet; der braune Rückstand wird in THF gelöst; die Lösung wird filtriert und zur Fällung mit $\text{P}\ddot{\text{A}}$ versetzt; der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit $\text{P}\ddot{\text{A}}$ gewaschen; der Komplex $\text{N}_3\text{Co}(\text{PH})_2\text{PPh}_3$ wird im HV getrocknet (s. Tab. 23 u. 25).

1.3.2 $\text{N}_3\text{Co}(\text{NH})_2\text{PPh}_3$

2,9 g (20 mmol) NH_2 werden in 100 ml heißem EtOH gelöst; unter Rühren werden nacheinander 2,5 g (10 mmol) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 0,8 g (12 mmol) NaN_3 (in 5 ml H_2O gelöst) und 5,2 g (20 mmol) PPh_3 zugegeben; ohne weiter zu erwärmen wird 1 h Preßluft durch die Lösung geleitet; der Niederschlag wird abfiltriert, mit EtOH , viel H_2O , EtOH und Pentan gewaschen und an der Luft getrocknet; man erhält den Komplex $\text{N}_3\text{Co}(\text{NH})_2\text{PPh}_3$ (s. Tab. 23 u. 25).

1.3.3 $N_3Co(GH)_2PPh_3 \cdot Et_2O$

5,0 g (20 mMol) $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (in je 20 ml $H_2O/EtOH$ gelöst) werden mit 3,5 g (40 mMol) GH_2 (in 50 ml heißem $EtOH$ gelöst) vereinigt; dazu werden 1,43 g (22 mMol) NaN_3 (in 10 ml H_2O gelöst) und 5,3 g (20 mMol) PPh_3 (gelöst in 20 ml $EtOH$) gegeben; das Gemisch wird ganz kurz aufgekocht; durch die Lösung wird 1 h Preßluft geleitet; der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit H_2O , $EtOH$ u. Et_2O gewaschen und im HV getrocknet; man erhält den Komplex $N_3Co(GH)_2PPh_3 \cdot Et_2O$.

1.4 Schiff-Basen-Komplexe

1.4.1 $N_3Co(ABen)$

5,9 g (20 mMol) H_2ABen ²⁵⁸⁾ werden in 200 ml $EtOH$ erwärmt; 5,0 g (20 mMol) $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (in je 30 ml $H_2O/EtOH$ in der Wärme gelöst), 1,9 g (30 mMol) NaN_3 (in 10 ml H_2O gelöst) und 10,5 g (40 mMol) PPh_3 (in 100 ml heißem $EtOH$ gelöst) werden nacheinander dazugegeben; ohne weiter zu erwärmen wird 1 h Preßluft durch die Lösung geleitet; der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit $EtOH$, H_2O , $EtOH$ u. PÄ gewaschen und an der Luft getrocknet; der erhaltene Azido-komplex $N_3Co(ABen)$ ist basenfrei (s. Tab. 28 u. 29).

1.4.2 $N_3Co(Salen)PPh_3$

8,0 g (30 mMol) H_2Salen ²⁵⁹⁻²⁶²⁾ werden in 250 ml abs. $EtOH$ unter N_2 -Atmosphäre gerührt und zum Sieden erhitzt; zu der klaren gelben Lösung werden 15,7 g (60 mMol) PPh_3 und 2,9 g (45 mMol) NaN_3 (in 25 ml N_2 -gesättigtem H_2O gelöst) gegeben und durch weiteres Erhitzen zur Lösung gebracht; das Gemisch wird unter N_2 als Schutzgas in eine heiße Lösung von 7,4 g (30 mMol) $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (in 100 ml abs. $EtOH$) eingerührt; beim Erhitzen der Lösung zum Sieden ändert sich deren Farbe von dunkelbraun nach tiefviolett; nach 5 Min. Sieden wird ohne weiteres Erhitzen 2 h Preßluft durch die Lösung geleitet; der Niederschlag wird abfiltriert, mit 1,5 l H_2O , 0,2 l $EtOH$ u. 180 ml PÄ (unter Zusatz von 2 g PPh_3) gewaschen und im HV getrocknet; man erhält den Komplex $N_3Co(Salen)PPh_3$.

Verbindung	Summenformel	Molgewicht		Werte der C, H, N-Elementaranalysen. [%]					
		ber.	gef.	ber.	C	H	N	ber.	gef.
$[\text{Co}(\text{BAE})(\text{NH}_3)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{CoN}_7\text{O}_3$	375,3	-	38,40	38,05	6,98	7,27	16,12	16,05
$(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{CoN}_{10}\text{O}_2$	382,0	431,0	34,65	34,38	4,97	4,31	21,70	21,71
$\text{Cl}_2\text{Co}[(\text{DO})_2\text{BF}_2]$	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BCl}_2\text{CoF}_2\text{N}_4\text{O}_2$	416,9	-	31,69	30,35	4,35	5,48	13,44	13,51
$(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})_2\text{BF}_2]$	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BCoF}_2\text{N}_{10}\text{O}_2$	430,1	-	30,72	32,30	4,22	4,72	11,57	11,35
$\text{N}_3\text{Rh}(\text{Salen})\text{py} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{N}_9\text{O}_9\text{Rh}$	616,4	-	40,92	40,82	5,40	3,81	13,23	13,11
$\text{cis-N}_3\text{Co}(\text{acac})_2\text{PPh}_3$	$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{CoN}_3\text{O}_4\text{P}$	561,5	599,0	59,90	60,18	5,21	5,46	11,46	11,44
$\text{cis-N}_3\text{Co}(\alpha, \beta)_2\text{PPh}_3$	$\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{CoN}_5\text{O}_4\text{P}$	707,5	673,0	65,50	65,28	3,85	4,19	9,59	9,15
$\text{N}_3\text{Co}(\text{pyC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CoN}_7\text{O}_3$	361,2	-	39,90	38,49	3,35	3,71	27,14	27,12

Tab. 26: Molgewichte und Werte der C, H, N-Elementaranalysen verschiedener Chelatkomplexe

Verbindung	Fp bzw. Z [°C]	Ausbeute [%]	Lsgm. zum Umkrist.	Farbe u. Aussehen
$[\text{Co}(\text{BAE})(\text{NH}_3)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	11	-	hellbeige
$(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$	ab 186 Z	99	1) EtOH/PÄ, 2) CHCl_3 /PÄ	dunkelrot (krist.)
$\text{Cl}_2\text{Co}[(\text{DO})_2\text{BF}_2]$	275 - 276 Fp	94	mit EtOH, Et ₂ O, PÄ gewaschen	grauges, unlösl. Pulver
$(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})_2\text{BF}_2]$	170 - 171 Fp	86	mit H ₂ O, EtOH, PÄ gew.	braunes Pulver
$\text{N}_3\text{Rh}(\text{Salen})\text{py} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	65	mit Aceton, H ₂ O gew.	gelb
$\text{cis-N}_3\text{Co}(\text{acac})_2\text{PPh}_3$	129 - 132 Fp	78	mit Et ₂ O gew.	dunkelgrün (feinkrist.)
$\text{cis-N}_3\text{Co}(\alpha, \beta)_2\text{PPh}_3$	128 - 129 Fp	21	CHCl_3 /PÄ	rotbraun
$\text{N}_3\text{Co}(\text{pyC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	59	mit EtOH, H ₂ O, EtOH, PÄ gew.	hellbraunes, unlösl. Pulver

Tab. 27: Einige Charakteristika verschiedener Chelatkomplexe

Chelatligand / Base	Summenformel	Molgewicht		Werte der C, H, N-Elementaranalysen [%]					
		ber.	gef.	ber. C	gef. C	ber. H	gef. H	ber. N	gef. N
ABen	-	517,5	461,0	64,99	63,68	4,67	5,17	18,95	17,25
Salen	PPh_3	629,3	-	64,86	62,86	4,64	4,50	11,25	11,50
"	py	550,3	-	56,51	55,14 ^a	4,29	4,28 ^a	18,83	17,94 ^a
Salpn	PPh_3	643,6	-	54,57 ^b	54,57 ^b	3,94 ^b	3,94 ^b	18,08 ^b	18,08 ^b
"	-	381,3	-	65,31	56,18 ^c	4,86	4,61 ^c	10,88	13,20 ^c
Salbu	PPh_3	657,6	-	53,54	53,54	4,24	4,24	18,37	18,37
"	-	395,3	-	65,74	55,83 ^c	5,07	4,79 ^c	10,65	11,97 ^c
(sal) ₂ en·DMSO	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CoN}_2\text{O}_2$	488,5	-	54,68	54,68	4,60	4,60	17,72	17,72
(sal) ₂ pn	$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{CoN}_6\text{SO}_3$	437,4	-	49,17	49,87	5,17	5,43	17,21	16,66
Salphen	PPh_3	677,6	-	54,92	53,84	5,07	5,25	19,21	17,98
"	py	494,4	-	67,36	67,22	4,31	4,20	10,34	10,42
"	$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{CoN}_6\text{O}_2$	498,3	-	60,72	58,41 ^a	3,84	4,94 ^a	17,00	14,91 ^a
"	$\text{N}_3/\text{Na}^+\text{H}_2\text{O}$	415,3	-	60,49 ^d	60,49 ^d	3,56 ^d	3,56 ^d	17,55 ^d	17,55 ^d
"	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NaCoN}_8\text{O}_3$	415,3	-	48,21	48,68	3,24	3,37	22,48	22,58
o-HAen	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{CoN}_5\text{O}_2$	657,6	-	57,84	56,69	3,40	3,93	15,02	16,86
BAE	$\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{CoN}_5\text{O}_2\text{P}$	585,5	598,0	65,75	63,51	5,06	3,86	10,65	10,62
"	$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{CoN}_5\text{O}_2\text{P}$	402,3	432,0	61,54	60,41	5,68	5,90	11,96	11,72
"	C H CoN O	50,73	50,61	5,76	6,18	20,89	20,73	20,89	20,73

a) direkte Darstellung; b) Darstellung durch Basenaustausch; c) partielle Basenabspaltung
d) Darstellung durch Austausch des Chelatliganden

Tab. 28: Molgewichte und Werte der C, H, N-Elementaranalysen von Azido-kobalt-chelatkomplexen $\text{N}_3\text{Co}(\text{chel})\text{B}$ mit verschiedenen Chelatliganden chel und Basen B

Chelatligand / Base	Fp bzw. Z [°C]	Ausbeute [%]	Lsgm. zum Umkrist.	Farbe u. Aussehen
ABen	ab 338 Z	12	CH ₂ Cl ₂ /Pä	dunkel-rotbraun
Salen	196 - 198 Fp	83	-	dunkel-violett
"	222 - 223 Fp ^a	70/nach Umkr. 2	CH ₂ Cl ₂ /Pä	braun (krist.)
Salpn	223 - 225 Fp ^b	95	-	"
Salbu	ab 183 Z	9	CH ₂ Cl ₂ (PPh ₃)/Pä	braun
	-	15	"	braun
(sal) ₂ en·DMSO	-	19	DMSO/CHCl ₃ /Pä	hellbraun
(sal) ₂ pn	ab 232 Z	45	-	dunkel-beigebraun
Salphen	ab 213 Fp	89	-	schwarz-violette Krist.
"	ab 215 Z	78	-	braun-violett (krist.)
"	N ₃ ⁻ /Na ⁺ ·H ₂ O	17	-	dunkel-rotbraun
"	-	12	-	braun
o-Haen	ab 182 Z	28	CHCl ₃ /Pä	dunkelbraun
BAE	ab 148 Z	47	MeOH/ T	schwarze, oktaedr. Krist., in lsg. violett
"	-	52	-	dunkelbraun (feinkrist.)

a) direkte Darstellung; b) Darstellung durch Basenaustausch

Tab. 29: Einige Charakteristika von Azido-kobalt-chelatkomplexen mit verschiedenen Chelatliganden chel und Basen B

(s. Tab. 28 u. 29).

Beim Arbeiten ohne N_2 als Schutzgas zu Beginn des Ansatzes verringert sich die Ausbeute drastisch auf unter 15 %; das dann erhaltene Produkt besteht der Elementaranalyse und der Intensität der Phenylabsorptionen im IR-Spektrum zufolge aus einem Gemisch von basenfreiem und basenhaltigem Komplex.

1.4.3 $N_3Co(Salen)py$

1.4.3.1 auf direktem Weg

2,7 g (10 mmol) H_2Salen , 1,6 g (20 mmol) py und 1,0 g (15 mmol) NaN_3 (in 15 ml H_2O gelöst) werden nacheinander unter Rühren in 200 ml heißes $EtOH$ gegeben; das Gemisch wird in eine heiße Lösung von 2,5 g (10 mmol) $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (in 100 ml $EtOH$) eingerührt; man erhitzt zum Sieden und leitet nach Entfernen der Heizquelle durch die heiße Lösung Preßluft bis zur Trockene, wobei ein braungrüner, pulveriger Rückstand verbleibt, der mit $EtOH$, H_2O , $EtOH$ u. $P\ddot{A}$ gewaschen und an der Luft getrocknet wird (Ausbeute 3,1 g - 70 %); dieser wird in warmem CH_2Cl_2 aufgenommen; beim Filtrieren bleibt ein grauer Rückstand übrig (1,2 g), der verworfen wird; aus dem Filtrat läßt sich mit $P\ddot{A}$ das braune, kristalline Produkt $N_3Co(Salen)py$ (s. Tab. 28 u. 29) gewinnen.

1.4.3.2 durch Basenaustausch

2,0 g (3,2 mmol) $N_3Co(Salen)PPh_3$ werden in 75 ml $CHCl_3$ zum Sieden erhitzt; 0,25 g (3,5 mmol) py werden zugetropft; 15 Min. wird die Lösung unter Rückfluß gekocht, wobei sich bereits ein geringer Niederschlag bildet; nach dem Abkühlen wird mit Et_2O gefällt; der braune Niederschlag wird abfiltriert, mit $P\ddot{A}$ gewaschen und an der Luft getrocknet; man erhält die braune, feinpulvrige Verbindung $N_3Co(Salen)py$ (s. Tab. 28 u. 29).

Die beiden Komplexe $N_3Co(Salpn)PPh_3$ und $N_3Co(Salbu)PPh_3$ werden wie bei 1.4.3.1 angegeben hergestellt; bei ihnen ist stets die Base partiell abgespalten; beim $N_3Co(Salbu)PPh_3$ scheint aus sterischen Gründen cis-Konfiguration (IR-Spektrum!) vorzuliegen.

1.4.4 $N_3Co(sal)_2en \cdot DMSO$

12,5 g (50 mMol) $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ werden in je 30 ml bis zur Auflösung erwärmt; die Lösung wird zu 12,2 g (100 mMol) Salicylaldehyd (in 100 ml heißem EtOH) gegeben; dazu werden 5,2 g (50 mMol) dien getropft; nach dem Abkühlen werden 3,9 g (60 mMol) NaN_3 (in 20 ml H_2O gelöst) gegeben; vorsichtig tropft man 8 ml (70 mMol) 30 % H_2O_2 -Lösung zu; dann wird 1 h bei RT gerührt; der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, in DMSO aufgenommen, filtriert und mit dem gleichen Volumen an $CHCl_3$ (als Phasenvermittler für die Fällung mit PÄ) verdünnt; mit PÄ wird gefällt; der Niederschlag wird abfiltriert, mit $CHCl_3$ /PÄ gewaschen und im HV getrocknet; man erhält die Verbindung $N_3Co(sal)_2en \cdot DMSO$ (s. Tab. 28 u. 29).

1.4.5 $N_3Co(sal)_2pn$

12,2 g (100 mMol) Salicylaldehyd werden in 100 ml EtOH zum Sieden erhitzt; 12,5 g (50 mMol) $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (gelöst in je 20 ml H_2O /EtOH) werden zugegeben; nacheinander werden 6,6 g (50 mMol) dipn (Amino-bis-(propylamin)), 3,9 g (60 mMol) NaN_3 und 1,9 g (48 mMol) NaOH (jeweils in 10 ml H_2O gelöst) zugefügt; es wird nochmals zum Sieden erhitzt; dann wird 1 h Preßluft durch die Lösung geleitet, wobei das Produkt ausfällt; der Niederschlag wird abfiltriert, mit EtOH, H_2O , EtOH u. PÄ gewaschen und an der Luft getrocknet; das Rohprodukt wird in 300 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt; bei der Filtration verbleibt der Komplex $N_3Co(sal)_2pn$ (s. Tab. 28 u. 29) als Rückstand.

Die beiden Komplexe sind auch durch umgekehrte Reihenfolge der Zugabe von Aldehyd und Amin zugänglich.

1.4.6 $N_3Co(Salphen)PPh_3$

6,32 g (20 mMol) $H_2Salphen$ (vergl. ²⁶³⁾) [Darstellung: In eine gerührte Lösung von 48,8 g (400 mMol) Salicylaldehyd in 60 ml EtOH wird unter Eiskühlung eine filtrierte, heiße Lösung von 21,6 g (200 mMol) o-Phenylendiamin in 250 ml EtOH eingetropft; anschließend wird 1 h bei RT gerührt; das ausgefallene gelborangefarbene Kristallpulver wird über eine Nutsche abfiltriert, mit EtOH u. wenig PÄ gewaschen und an der

Luft getrocknet; Ausbeute: 61 g - 97 %, Fp 158 - 159 °C] werden in 200 ml EtOH zum Sieden erhitzt; unter Rühren wird eine heiße Lösung von 5,0 g (20 mMol) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (in je 30 ml H_2O /EtOH gelöst) zugesetzt, wobei sich ein dunkelbrauner Brei (von Co^{II} -Salphen) bildet; nacheinander werden 1,9 g (30 mMol) NaN_3 (gelöst in 5 ml H_2O) und 10,5 g (40 mMol) PPh_3 (gelöst in 100 ml heißem EtOH) zugefügt; nach Entfernen der Heizquelle wird 2 h Preßluft durch die Lösung geleitet; der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit EtOH, H_2O , EtOH u. PÄ gewaschen und an der Luft getrocknet; man erhält den Komplex $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$ (s. Tab. 28 u. 29).

1.4.7 $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{py}$

1.4.7.1 auf direktem Weg

Es wird wie bei 1.4.6 verfahren: Statt PPh_3 werden 3,2 g (40 mMol) py zugegeben und die Lösung wird zum Sieden erhitzt, wobei sie sich dunkel-violett färbt; das erhaltene Produkt (s. Tab. 28 u. 29) wird im HV getrocknet.

1.4.7.2 durch Austausch des Chelatliganden

1,5 g (4 mMol) $\text{N}_3\text{Co}(\text{acac})_2\text{py}^{41,42}$ werden zusammen mit 0,63 g (2 mMol) $\text{H}_2\text{Salphen}$ in je 50 ml $\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ unter Rühren 2 d unter Rückfluß gekocht; nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit EtOH (zur Entfernung von Resten an $\text{N}_3\text{Co}(\text{acac})_2\text{py}$) u. PÄ gewaschen und an der Luft getrocknet; man erhält die Verbindung $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{py}$ (s. Tab. 28 u. 29).

Die analoge Umsetzung mit TPP bzw. DH_2 als neuem Chelatligand führte nicht zum Ziel.

1.4.8 $\text{Na}[(\text{N}_3)_2\text{Co}(\text{Salphen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})$

Es wird wie bei 1.4.6 verfahren, ohne daß PPh_3 zugegeben wird; der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und nach dem Trocknen an

der Luft in 50 ml CHCl_3 unter Rühren zum Sieden erhitzt; die heiße Lösung wird filtriert, wobei der Komplex $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})$ (s. Tab. 28 u. 29) als Rückstand erhalten wird; aus der Lösung kristallisiert beim Abkühlen die rotbraune Verbindung $\text{Na}[(\text{H}_2)_2\text{Co}(\text{Salphen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s. Tab. 28 u. 29) aus, die abfiltriert, mit PÄ gewaschen und im HV getrocknet wird; aus dem Filtrat läßt sich mit PÄ nicht-umgesetztes Salphen ausfällen.

1.4.9 $\text{N}_3\text{Co}(\text{o-HAen})\text{PPh}_3$

Es wird wie bei 1.4.1 verfahren: Statt H_2ABen werden 8,4 g (20 mmol) $\text{H}_2\text{-o-HAen}$ ²⁵⁸⁾ eingesetzt; man erhält die Verbindung $\text{N}_3\text{Co}(\text{o-HAen})\text{PPh}_3$ (s. Tab. 28 u. 29).

1.4.10 $\text{N}_3\text{Co}(\text{BAE})\text{PPh}_3$

2,6 g (10 mmol) H_2BAE (vergl. ²⁶⁴⁾) [Darstellung: 20,0 g (200 mmol) Hacac werden in 25 ml abs. EtOH mit Eis gekühlt; 6,0 g (100 mmol) en in 6 ml abs. EtOH werden langsam zugetropft; 1 h wird bei RT gerührt; das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum (Heizbad nicht über 50 °C erwärmen!) abgezogen; das Produkt wird mit wenig EtOH u. viel PÄ gewaschen und im HV getrocknet; die Verbindung muß rein-weiß sein; Ausbeute 9,5 g - 39 %; Fp 109 °C (113 °C ²⁶⁴)] werden in 200 ml MeOH zum Sieden erhitzt; 2,5 g (10 mmol) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden zugegeben; es folgen 0,8 g (12 mmol) NaN_3 und 5,2 g (20 mmol) PPh_3 ; es wird nochmals aufgekocht; die Lösung wird filtriert; durch einen Luftstrom wird das Lösungsmittel evaporiert; der Rückstand wird in viel EtOH, in welchem die Verbindung viel schwerer als in MeOH löslich ist, unter Rühren zum Sieden erhitzt; beim Abkühlen der filtrierten Lösung kristallisieren große glänzend schwarze, oktaedrische Kristalle von $\text{N}_3\text{Co}(\text{BAE})\text{PPh}_3$ (s. Tab. 28 u. 29) aus.

1.4.11 $\text{N}_3\text{Co}(\text{BAE})\text{py}$

Es wird wie bei 1.4.10 verfahren: Statt PPh_3 wird je 1 Äquivalent py und KOH eingesetzt; die Verbindung $\text{N}_3\text{Co}(\text{BAE})\text{py}$ (s. Tab. 28 u. 29) wird

erhalten.

1.4.12 $[\text{Co}(\text{BAE})(\text{NH}_3)_2]\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2,3 g (4 mMol) $\text{N}_3\text{Co}(\text{BAE})\text{PPh}_3$ (s. 1.4.10) werden in Aceton gelöst; die Lösung wird filtriert und mit konz. Ammoniak-Lösung versetzt, wobei sie sich aufhellt; der Niederschlag wird abgesaugt, mit H_2O , EtOH u. PÄ gewaschen und im HV getrocknet; man erhält den ionischen Komplex $[\text{Co}(\text{BAE})(\text{NH}_3)_2]\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s. Tab. 26 u. 27).

1.4.13 $(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$

3,7 g (10 mMol) $\text{Cl}_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$ (vergl. ¹⁵⁾) [Darstellung: 11,3 g (50 mMol) $(\text{DOH})_2\text{pn}$ ¹⁶⁾ werden in 100 ml EtOH zum Sieden erhitzt, wobei ein starker N_2 -Strom durch die Lösung geleitet wird; 12,0 g (50 mMol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden in je 20 ml H_2O /Aceton erwärmt und dazugegeben; man läßt aufkochen, entfernt die Heizquelle und leitet 5 Min. später 1 h lang Preßluft durch die die Lösung; das ausgefallene grüne Produkt wird abgesaugt, mit H_2O , wenig EtOH u. EtO_2 gewaschen; Ausbeute: 3,7 g - 20 %] werden in 100 ml EtOH zum Sieden erhitzt; 1,3 g (20 mMol) NaN_3 (in 10 ml H_2O gelöst) werden zugegeben; man hält die Lösung 5 Min. am Sieden, filtriert sie heiß, fällt das Rohprodukt nach dem Abkühlen mit Et_2O aus und filtriert den Niederschlag ab; dieser wird in möglichst wenig CHCl_3 aufgenommen und unter starkem Turbinieren in ca. 1 l PÄ filtriert; der rote Niederschlag wird abgesaugt, mit PÄ gewaschen und an der Luft getrocknet; man erhält den Diazo-komplex $(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$ (s. Tab. 26 u. 27).

1.4.14 $\text{Cl}_2\text{Co}[(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pn}]$

3,7 g (10 mMol) $\text{Cl}_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$ (s.o.) werden in 50 ml EtO_2 unter Zusatz von 2,1 g (15 mMol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (vergl. ⁶⁹⁾) bei RT gerührt; nach 1 Monat wird filtriert; der Rückstand wird mit EtOH, Et_2O u. PÄ gewaschen und im HV getrocknet; man erhält den Komplex $\text{Cl}_2\text{Co}[(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pn}]$ als graues Pulver (s. Tab. 26 u. 27).

1.4.15 $(N_3)_2Co[(DO)_2BF_2pn]$

1,0 g (2,5 mMol) $Cl_2Co[(DO)_2BF_2pn]$ (s.o.) werden in 50 ml EtOH zum Sieden erhitzt und mit 0,5 g NaN_3 (gelöst in 10 ml H_2O) versetzt; man hält 1/2 h am Sieden, filtriert und verwirft das Filtrat; der Rückstand wird nochmals in EtOH aufgeköcht, abfiltriert, mit H_2O , EtOH u. Fä gewaschen und im HV getrocknet; man erhält den braunen Komplex $(N_3)_2Co[(DO)_2BF_2pn]$ (s. Tab. 26 u. 27).

1.4.16 $N_3Rh(Salen)py \cdot 7 H_2O$

1,29 g (2,67 mMol) $ClRh(Salen)py$ ²⁶⁵⁾ werden in einem Gemisch aus je 40 ml EtOH/Aceton zum Sieden erhitzt und mit 0,87 g (13,3 mMol) NaN_3 (gelöst in 3 ml H_2O) versetzt; 0,46 g (2,7 mMol) $AgNO_3$ (gelöst in 3 ml H_2O) werden zuge tropft; 2 h wird am Sieden gehalten, wobei 0,1 ml py zugesetzt werden; der Niederschlag wird abfiltriert und mit Aceton u. viel H_2O gewaschen und an der Luft getrocknet; man erhält die Verbindung $N_3Rh(Salen)py \cdot 7 H_2O$ (s. Tab. 26 u. 27).

1.5 spezielle Typen

1.5.1 $cis-N_3Co(acac)_2PPh_3$

6,0 g (23,4 mMol) $Co(acac)_2$ werden in 400 ml EtOH unter Zugabe von 1,56 g (23,4 mMol) NaN_3 und 6 ml (92 mMol) Eisessig tropfenweise mit 6 ml (53 mMol) 30 %iger H_2O_2 -Lösung versetzt; nach 1 h Rühren bei RT werden 6,13 g (23,4 mMol) PPh_3 (in 20 ml EtOH gelöst) zugegeben; im Wasserstrahlvakuum wird langsam auf ca. 1/4 des Volumens eingeeengt; das ausgefallene dunkelgrüne Produkt wird abgesaugt, mit Et_2O gewaschen und im HV getrocknet; es fällt der Komplex $cis-N_3Co(acac)_2PPh_3$ (s. Tab. 26 u. 27) an.

IR-Absorptionen (in KBr):

3292s, 3047s (m.sch), 3021s, 2998s, 2959s, 2918s, 2023st, 1952s, 1588st + 1577st + 1561sch, 1520st + 1513st, 1481m, 1436m + 1431sch + 1378st, 1316s, 1292s, 1277m, 1193sch, 1188m, 1156s, 1097sch, 1091m, 1088sch, 1060s, 1027m, 998s, 942s, 853s, 788m, 759m, 750m, 740m, 705m, 692st, 660s, 642m, 618m, 582s, 523st, 511m, 495m, 465sch, 453m, 422sch, 416s, 344m.

1.5.2 cis-N₃Co(α,β)₂PPh₃

5,0 g (20 mMol) Co(OAc)₂·4H₂O werden in 100 ml heißem EtOH gelöst; nacheinander werden 7,0 g (40 mMol) α-Nitroso-β-naphthol (in 150 ml EtOH gelöst), 2,0 g (30 mMol) NaN₃ (in 10 ml H₂O gelöst) und 10,5 g (40 mMol) PPh₃ (in 250 ml heißem EtOH gelöst) zugegeben; der tiefrote Niederschlag, der beim Erhitzen zum Sieden ausfällt, wird abfiltriert und verworfen; durch das dunkel-rotbraune Filtrat wird Preßluft bis zur Trockene durchgeleitet; der rotbraune Rückstand wird in wenig CHCl₃ gelöst; mit PÄ wird ausgefällt; der Niederschlag wird abfiltriert, mit PÄ gewaschen und an der Luft getrocknet; man erhält den Komplex cis-N₃Co(α,β)₂PPh₃ (s. Tab. 26 u. 27).

IR-Spektrum (in KBr):

3055s, 2950s, 2920s, 2036sch, 2018st, 1603m, 1587m, 1552m, 1515stb, 1479s, 1445sch, 1433m, 1395m, 1360m, 1330m + 1315m, 1310sch, 1264m, 1210st, 1173s, 1157m, 1135s, 1092sch, 1072schb, 1052s, 1022s, 997s, 982sch, 752s, 722st, 691st, 665m, 632m, 618sch, 600s, 538sch, 520st, 510sch, 492m, 467s, 450m, 415s, 402s, 382s, 355s.

1.5.3 N₃Co(pyC)₂·H₂O

5,0 g (20 mMol) Co(OAc)₂·4H₂O werden in 100 ml EtOH erwärmt; 4,88 g (40 mMol) pyCH (Pyridin-carbaldehyd-oxim) und 2,6 g (40 mMol) NaN₃ (in 10 ml H₂O gelöst) werden zu der heißen Lösung gegeben; 1 h wird Preßluft durch die Lösung geleitet; nach 2 d Stehen bei RT wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit EtOH, H₂O, EtOH u. PÄ gewaschen und im HV getrocknet; das hellbraune Produkt ist in allen gängigen Lösungsmitteln völlig unlöslich (s. Tab. 26 u. 27).

IR-Spektrum (in KBr):

3237s, 3068m, 2036st (m.sch), 1604st, 1568m, 1523st, 1496m, 1472st, 1437st, 1346st, 1293m, 1265sch, 1252sch, 1230st, 1180sch, 1168m, 1143st, 1102m, 1058sch, 1021m, 894m, 768st, 748m, 679st, 653sch, 590m, 514st, 465st, 439m, 391s, 358s, 332s, 301s, 284s.

Verbindung	Reaktionszeit u. -bedingungen, Lsgm.; Molverhältnis (Azid/Alkin = 1/2)	Art der Aufarbeitung
$X(\text{Co})\text{AsPh}_3$	6 d bei RT in CH_2Cl_2	Fällung mit Et_2O
$X(\text{Co})\text{SbPh}_3$	9 d bei RT in CHCl_3	Fällung mit Et_2O , gewaschen mit $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$
$X(\text{Co})\text{PPh}_3$	3 h bei RT in abs. CHCl_3	Fällung mit EtOH
$X(\text{Co})\text{P(OPh)}_3$	10 d bei RT in CHCl_3	Fällung mit Et_2O
$X(\text{Co})\text{NH}_2\text{-Ph-DMSO}$	65 d bei RT in DMSO	beim Stehen im Kühlschrank (2 Jahre) auskristallisiert
$X(\text{Co})\text{py}$	24 h bei RT in abs. CH_2Cl_2	Fällung mit PÄ
$X(\text{Co})\text{NH}_3\cdot\text{DMSO}$	25 d bei RT in DMSO	Nd., gewaschen mit EtOH , PÄ
$X(\text{Co})\text{NH}_3\cdot\text{DMSO}\cdot 1/2 \text{CHCl}_3$	$X(\text{Co})\text{NH}_3\cdot\text{DMSO}$ in CHCl_3 gelöst, filtriert	Kristalle, gewaschen mit CHCl_3
$\text{H}[\text{X}_2(\text{Co})]\cdot 2 \text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$	2 d bei RT in EtOH	Nd., aus DMSO umgefällt
$\text{AsPh}_4[\text{X}_2(\text{Co})]\cdot \text{CHCl}_3$	DMSO-Lsg. (s. vorstehender Komplex, bei Aufarbeitung) mit AsPh_4Cl versetzt	bei Zugabe von $\text{CHCl}_3/\text{PÄ}$ Krist.
$X(\text{Co})\text{OH}_2$	DMSO-Lsg. (s.o.) mit EtOH versetzt, Zu- satz von AsPh_4Cl ergebnislos	beim Stehen im Kühlschrank (2d)
$X\text{Co}(\text{PH})_2\text{PPh}_3$	8 h bei RT in CHCl_3	bei Zugabe von EtOH Krist. beim Stehen im Kühlschrank
$X\text{Co}(\text{NH})_2\text{PPh}_3$	1/2 h bei RT in CHCl_3	Fällung mit PÄ
$\text{X}_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$	1 h bei 80 °C in DMSO	Fällung mit Et_2O
$X\text{Co}(\text{Salen})$	1/4 h bei RT in CH_2Cl_2	Fällung mit H_2O
$X\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	10 Min. bei RT in CH_2Cl_2	Fällung mit PÄ
$X\text{Co}(\text{BAE})\text{PPh}_3$	2 Min. bei RT in Aceton	Einführen in viel Et_2O (PPh_3)
		" " " "
		" " " "

Tab. 30: Cycloadditionsprodukte der Umsetzung von Azido-komplexen $\text{N}_3\text{Co}(\text{chel})\text{B}$ mit Acetylen-di-carbonsäure-dimethylester: Triazolato-komplexe $\text{XCo}(\text{chel})\text{B}$ ($\text{X} = (\text{N}_3\text{C})_2(-\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$)

Verbindung	Summenformel	Molgewicht ber. gef.	Werte der C, H, N-Elementaranalysen [%]			
			ber.	C gef.	H ber.	N gef. ber.
X(Co)AsPh ₃	C ₃₂ H ₃₅ AsCoN ₇ O ₈	779,6	-	a		
X(Co)SbPh ₃	C ₃₂ H ₃₅ CoN ₇ O ₈ Sb	826,1	930,0	46,49	4,27	4,20
X(Co)PPh ₃	C ₃₂ H ₃₅ CoN ₇ O ₈ P	735,6	831,7	52,25	4,80	4,89
X(Co)P(OPh) ₃	C ₃₂ H ₃₅ CoN ₇ O ₁₁ P	783,2	774,0	49,03	4,62	4,50
X(Co)NH ₂ -Ph·DMSO	C ₂₂ H ₃₃ CoN ₈ O ₈ S	644,6	-	41,00	40,76	5,16
X(Co)py	C ₁₉ H ₂₅ CoN ₈ O ₈	552,2	576,0	41,29	4,56	4,89
X(Co)NH ₂ ·DMSO	C ₁₆ H ₂₉ CoN ₈ O ₈ S	568,5	-	33,77	33,79	5,15
X(Co)NH ₂ ·DMSO·1/2 CHCl ₃	C ₁₆ H ₂₉ Cl _{1,5} CoN ₈ O ₈ S	628,2	-	30,59	30,76	4,66
H[X ₂ (Co) ₂ ·2 DMSO·H ₂ O] ^b	C ₂₄ H ₄₁ CoN ₁₀ O ₁₂ S	832,7	-	34,62	33,66	4,96
AsPh ₄ ·X ₂ (Co) ₂ ·CHCl ₃	C ₁₄ H ₁₇ AsCo ₂ N ₁₀ O ₁₂ P	1160,2	-	46,59	45,84	4,08
X(Co)OH ₂	C ₁₄ H ₂₂ CoN ₇ O ₉	491,3	-	34,23	34,04	4,51
XCo(PH) ₂ PPh ₃	C ₅₂ H ₄₃ CoN ₇ O ₈ P	984,0	785,0 ^c	63,48	58,44 ^a	4,40
XCo(NH) ₂ PPh ₃	C ₃₆ H ₃₉ CoN ₇ O ₈ P	787,7	603,0 ^c	54,89	47,34 ^c	5,00
X ₂ Co ₂ (DO)(DOH)pn ₂	C ₂₃ H ₃₁ CoN ₁₀ O ₁₀	666,5	-	41,45	41,53	4,69
XCo(Salen)	C ₂₂ H ₂₀ CoN ₅ O ₆	510,4	-	51,87	49,68 ^a	3,96
XCo(Salphen)PPh ₃	C ₄₄ H ₃₅ CoN ₅ O ₆ P	819,7	-	64,47	63,98	4,27
XCo(BAE)PPh ₃	C ₃₆ H ₃₉ CoN ₅ O ₆ P	727,7	-	59,42	51,54 ^a	5,43

a) verbrennt nicht rückstandsfrei; b) NMR-spektroskopischer Nachweis der 2 DMSO, H₂O
c) partielle Basenabspaltung (IR-, NMR-Spektrum!); a) s. S. 101, a) 3

Tab. 34: Cycloadditionsprodukte der Umsetzung von Azido-komplexen N₃Co(chel)B mit Acetylen-dimethylcarbon säure-dimethylester: Triazolato-komplexe XCo(chel)B (X = (N₃C)₂(-CO₂CH₃)₂)

Verbindung	Fp bzw. Z [°C]	Ausbeute [%]	Legm. zum Umkrist.	Farbe u. Aussehen
X(Co)AsPh ₃	-	34	abs. Aceton/Et ₂ O	braun
X(Co)SbPh ₃	ab 175 Z	56	gewaschen mit CHCl ₃ /Et ₂ O	braun
X(Co)PPh ₃	220 - 221 Fp	69	CHCl ₃ /EtOH; EtOH/ T	braune, metallisch glänzende Plättchen
X(Co)P(OPh) ₃	ab 168 Z	50	mehrfach CHCl ₃ /Pä	ockerfarben (krist.)
X(Co)NH ₂ -Ph·DMSO	-	63	-	lange rotbraune Nadeln
X(Co)py	ab 217 Z	25	EtOH/ T	orangefarbene Plättchen
X(Co)NH ₃ ·DMSO	-	54	-	gelbes Pulver
X(Co)NH ₃ ·DMSO·1/2 CHCl ₃	ab 238 Z	66	krist. aus CHCl ₃	goldgelbe, glänzende Plättchen
H[x ₂ (Co)]·2 DMSO·H ₂ O	-	-	DMSO/CHCl ₃ /Pä	dunkelgelber Niederschl.
AsPh ₄ [x ₂ (Co)]·CHCl ₃	-	-	-	gelborangene, derbe Kris
X(Co)OH ₂	-	-	-	gelbe Krist.
X(Co)(PH) ₂ PPh ₃	ab 145 Z	46	CH ₂ Cl ₂ /Pä	hellbraun
XCo(NH) ₂ PPh ₃	ab 128 Z	13	-	rotbraun
X ₂ Co[(DO)(DOH)pn]	ab 217 Z	78	CHCl ₃ /Et ₂ O	beigefarbenes Pulver
XCo(Salen)	ab 241 Z	44	CH ₂ Cl ₂ /Pä	gelbes Pulver
XCo(Salphen)PPh ₃	ab 224 Z	61	CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O(PPh ₃)	dunkelrot
XCo(BAE)PPh ₃	ab 130 Z	24	"	braun

Tab. 32: Einige Charakteristika der Cycloadditionsprodukte der Umsetzung von Azido-komplexen

N₃Co(chel)B mit Acetylen-dicarbonbonsäure-dimethylester: Triazolato-komplexe XCo(chel)B

(X = (N₃C₂)(-CO₂CH₃)₂)

2 Triazolato-komplexe durch Cycloaddition mit Alkinen

2.1 Umsetzungen mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester

2.1.1 Reaktionsprodukte

Eine Reihe von Azido-kobalt-chelatkomplexen wurde mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (ADD) umgesetzt. Die eingesetzten Verbindungen, die Reaktionszeit, die -bedingungen, das verwendete Lösungsmittel, das Molverhältnis (Azid/Alkin) und die Art der Aufarbeitung sind in Tab.30 angegeben; Reaktionsprodukte (mit Summenformel), Molgewichte und Werte der C,H,N-Elementaranalysen finden sich in Tab.31; beschrieben sind die Verbindungen in Tab.32.

2.1.2 kinetische Messungen

Jeweils 0,25 mMol des entsprechenden Azido-cobaloxims werden in 30 ml CHCl_3 gelöst (bzw. 0,2 mMol des entsprechenden Azido-kobalt-chelatkomplexes werden in 25 ml CHCl_3 gelöst) und thermostatisiert; zu einer definierten Zeit werden 2,5 mMol des jeweiligen Dipolarophils zugegeben; nach gründlichem Durchmischen werden zu bestimmten Zeiten Proben entnommen: Die Abnahme der Intensität der antisymmetrischen Azidschwingung wird IR-spektroskopisch verfolgt; beim Auftragen der logarithmischen Werte der Extinktion gegen die Zeit t erhält man Geraden; nach dem graphischen Verfahren läßt sich aus deren Neigung die Reaktionskonstante pseudo-erster Ordnung bestimmen (vergl. ^{161,162}).

2.2 Cycloadditionen mit Propiolsäure-äthylester

Eine Anzahl von Azido-kobalt-chelatkomplexen wurde mit Propiolsäure-äthylester umgesetzt: Nähere Auskunft geben die Tab. 33, 34 u. 35.

2.3 Cycloadditionen von $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$ mit anderen Alkinen

1,36 g (2 mMol) $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$ werden bei RT in 50 ml CHCl_3 mit 10 mMol des Alkins gerührt; nach Beendigung der Umsetzung (Verschwinden der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingung im IR-Spektrum!) wird die Lösung unter starkem Turbinieren in ca. 1 l PÄ filtriert; der Niederschlag wird abgesaugt, mit

PÄ gewaschen und im HV getrocknet.

2.3.1 mit 1,4-Dichlor-butin-2

Reaktionszeit: ca. 65 d bei RT

Ausbeute: 1,2 g (65 %) $(\text{Cl-CH}_2)_2(\text{C}_2\text{N}_3)\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3\cdot\text{CHCl}_3$ (4,5-Di-(chlormethyl-)-1,2,3-triazolato-o-phenylen-bis-(salicyliden-iminato-)triphenyl-phosphin-kobalt-(III), mono-Chloroform-addukt) $(\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{Cl}_5\text{CoN}_5\text{O}_2\text{P})$

Analyse [%]: C: 56,14; H: 3,73; N: 7,61; Molgewicht: 920,0 (ber.)
55,48 4,02 7,45 - (gef.)

2.3.2 mit Propargyl-alkohol

Reaktionszeit: ca. 80 d bei RT

Ausbeute: 1,0 g (58 %) $\text{H}(\text{HO-CH}_2)(\text{C}_2\text{N}_3)\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3\cdot\text{CHCl}_3$ (4-Hydroxymethyl-5-hydro-1,2,3-triazolato- -s.o.-) $(\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{CoN}_5\text{O}_3\text{P})$

Analyse [%]: C: 59,13; H: 4,03; N: 8,21; Molgewicht: 853,1 (ber.)
59,88 4,72 7,96 - (gef.)

2.3.3 mit Propargyl-bromid (1-Brom-propin-2)

Reaktionszeit: ca. 80 d bei RT

Ausbeute: 0,9 g (47 %) $\text{H}(\text{Br-CH}_2)(\text{C}_2\text{N}_3)\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3\cdot\text{CHCl}_3$ (4-Brommethyl-5-hydro-1,2,3-triazolato- -s.o.-) $(\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{BrCl}_3\text{CoN}_5\text{O}_2\text{P})$

Analyse [%]: C: 55,07; H: 3,60; N: 7,65; Molgewicht: 916,0 (ber.)

Die Verbindung konnte noch nicht analysenrein isoliert werden!

2.3.4 mit Phenyl-acetylen und 1-Diäthyl-amino-propin-1

Aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit ist die Umsetzung nach über einem Jahr noch nicht abgeschlossen; die Cycloadditionsprodukte konnten deshalb noch nicht isoliert werden.

Verbindung

Reaktionszeit u. -bedingungen, Lsgm., Art der Aufarbeitung

Molverhältnis (Azid/Alkin = 1/2)

Y(Co)SbPh ₃	20 d bei RT in CHCl ₃	Fällung mit Et ₂ O (Produkt nicht analysenrein)						
Y(Co)PPh ₃	3 d bei RT in CHCl ₃	"						
Y(Co)P(OPh) ₃	30 d bei RT in CHCl ₃	"						
Y(Co)NH ₂ -Ph·1/2 CHCl ₃	90 d bei RT in CHCl ₃	filtriert, mit PÄ aus dem Filtrat gefällt						
Y(Co)py	29 d bei RT in CHCl ₃	mit Et ₂ O gefällt						
Y(Co)py·CHCl ₃	5 d Rückfluß in abs. CHCl ₃	mit PÄ gefällt						
Y(Co)NH ₃ ·DMSO	35 d bei RT in DMSO	Fällung mit CHCl ₃ /PÄ, gewaschen mit PÄ						
AsPh ₄ [Y ₂ (Co)]	11 d bei RT in EtOH	in viel PÄ unter Rühren einfiltriert						
YCo(Calphen)Ph ₃	12 d bei RT in CH ₂ Cl ₂	mit viel Et ₂ O gefällt, mit Et ₂ O gew.						
YCo(Calphen)py·CHCl ₃	YCo(Calphen)Ph ₃ 20 Min. in CHCl ₃ mit 3 Äquivalenten py gekocht	Fällung mit PÄ, gewaschen mit PÄ						
Verbindung	Summenformel	Molgewicht	ber.	gef.	ber. C	ber. H	ber. N	ber. gef.
Y(Co)SbPh ₃	C ₃₁ H ₃₅ CoN ₇ O ₆ Sb	782,4	-	-	-	-	-	konnte nicht analysenrein isoliert werden
Y(Co)PPh ₃	C ₃₁ H ₃₅ CoN ₇ O ₆ P	691,6	-	-	-	-	-	"
Y(Co)P(OPh) ₃	C ₃₁ H ₃₅ CoN ₇ O ₈ P	739,6	-	-	-	-	-	"
Y(Co)NH ₂ -Ph·1/2 CHCl ₃	C ₁₉ H _{27,5} Cl _{1,5} CoN ₈ O ₆	582,2	-	-	40,22	40,87	4,77	5,02
Y(Co)py	C ₁₈ H ₂₅ CoN ₈ O ₆	508,4	-	-	42,52	40,15 ^a	4,56	4,80 ^a
Y(Co)py·CHCl ₃	C ₁₉ H ₂₆ Cl _{1,5} CoN ₈ O ₆	627,3	686,0 ^b	-	36,35	37,96	4,18	4,59
Y(Co)NH ₃ ·DMSO	C ₁₅ H ₁₉ CoN ₈ O ₈ S	524,4	-	-	34,35	33,63	5,57	5,74
AsPh ₄ [Y ₂ (Co)]	C ₄₂ H ₄₆ AsCoN ₁₀ O ₈	952,8	-	-	52,95	52,24	4,87	5,05
YCo(Calphen)PPh ₃	C ₄₃ H ₃₅ CoN ₅ O ₄ P	775,7	-	-	66,57	62,80 ^c	4,56	4,85
YCo(Calphen)py·CHCl ₃	C ₃₁ H ₂₇ Cl _{1,5} CoN ₈ O ₆	712,9	-	-	52,22	54,10	3,83	4,09

a) CHCl₃-haltig; b) in CHCl₃; c) verbrennt nicht rückstandsfrei (s.S. 101, a 3)

a) CHCl₃-haltig; b) in CHCl₃; c) verbrennt nicht rückstandsfrei (s.S. 101, a 3)

Verbindung	Fp bzw. Z [°C]	Ausbeute[%]	Lsgm. zum Umkrist.	Farbe u. Aussehen
Y(Co)SbPh ₃	-	-	-	hellbraun
Y(Co)PPh ₃	-	-	-	gelblich
Y(Co)P(OPh) ₃	-	-	-	beige
Y(Co)NH ₂ -Ph·1/2 CHCl ₃	ab 225 Z	67	2 x aus Aceton/PÄ	hellbeiges Pulver
Y(Co)py	ab 215 Z	25	CHCl ₃ (py)/Et ₂ O	rötlich-beige
Y(Co)py·CHCl ₃	-	83	-	hell-rötlich
Y(Co)NH ₃ ·DMSO	ab 214 Z	72	-	beige
AsPh ₄ [Y ₂ (Co)]	-	69	-	gelb
YCo(Salphen)PPh ₃	ab 160 Z	71	-	rotbraun
YCo(Salphen)py·CHCl ₃	ab 186 Z	85	-	hellorange

Tab. 35: Triazolato-komplexe YCo(chel)B (Y = -(N₃C₂)(CO₂Et)H)

Verbindung	Reaktionszeit u. -bedingungen, Lsgm., Molverhältnis (Azid/Alkin)	Art der Aufarbeitung
EtO ₂ C-C≡C-Co(Salen)PPh ₃	1 d bei RT in CH ₂ Cl ₂ (1/2)	Fällung mit Et ₂ O, mit Et ₂ O gew.
(AcO) ₂ CH-C≡C-(Co)py	1 d Rückfluß in CHCl ₃ (1/2)	Fällung mit PÄ
(AcO) ₂ CH-C≡C-Co(Salphen)py	1 d bei 100 °C in DMSO	mit CH ₂ Cl ₂ /Pentan rotes Öl, in CHCl ₃ mit py 15 Min. erwärmt (Basenaustausch), mit PÄ gefällt
O=CH-C≡C-(Co)py	1 h bei RT in CH ₂ Cl ₂	in viel PÄ filtriert, an der Luft getrocknet
O=CH-C≡C-Co(Salphen)PPh ₃	7 Min. bei RT in CH ₂ Cl ₂	in viel PÄ filtriert
(O=CH-C≡C-) ₂ Co[(DOH)pn]	3 Min. bei RT in CHCl ₃ (leichte Gasentwicklung)	mit PÄ gefällt

Tab. 36: Alkinyll-komplexe R-C≡C-Co(chel)B durch Substitution von Azid durch verschiedene Alkine

Verbindung	Summenformel	Molgewicht		Werte der C,H,N-Elementaranalysen [%]					
		ber.	gef.	ber.	C	ber.	H	ber.	N
Substitutions- und Cycloadditionsprodukt liegen nebeneinander vor (IR-Spektrum u. Analysenwerte!)									
$\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Co}(\text{Salen})\text{PPh}_3$									
$(\text{AcO})_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{Co})\text{py}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{CoN}_5\text{O}_8$	519,5	-	46,24	45,13	4,29	4,56	13,49	12,87
$(\text{AcO})_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Co}(\text{Salphen})\text{py}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{CoN}_3\text{O}_6$	608,6	-	63,15	61,57	4,48	4,55	6,90	5,23
$\text{O}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{Co})\text{py}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{CoN}_5\text{O}_5$	421,3	-	45,61	44,99	4,79	4,53	16,63	15,89
$\text{O}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	enthält zum Teil Cycloadditionsprodukt (IR-Spektrum u. Analysenwerte!)								
$(\text{O}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{CoN}_4\text{O}_4$	404,3	-	50,50	51,70	5,24	4,92	13,86	14,13

Verbindung	Fp bzw. Z [°C]	Ausbeute [%]	Lsgm. zum Umkrist.	Farbe u. Aussehen
$\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Co}(\text{Salen})\text{PPh}_3$	-	26	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} (\text{PPh}_3)$	rotbraun
$(\text{AcO})_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{Co})\text{py}$	-	44	$\text{CHCl}_3/\text{Pä}$	ziegelrot
$(\text{AcO})_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Co}(\text{Salphen})\text{py}$	-	64	$\text{CHCl}_3/\text{viel PÄ}$	dunkelrot
$\text{O}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{Co})\text{py}$	-	32	$\text{CHCl}_3/\text{viel PÄ}$	hell-rotbraun
$\text{O}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	-	54	-	dunkel-rotbraun
$(\text{O}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$	-	39	-	dunkelbraun

Tab. 37 u. 38: Alkynyl-Komplexe $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Co}(\text{chel})\text{B}$ durch Substitution von Azid durch verschiedene C,H-acide Alkine *)

*) Herrn Dipl.-Chem. W. Schwab danke ich für die Bereitstellung der Alkine

2.4 Substitutionsreaktionen mit C,H-aciden Alkinen

C,H-acide Alkine können mit Azido-kobalt-chelatkomplexen unter Substitution des Azidliganden reagieren: Die Resultate sind in Tab. 36, 37 u. 38 aufgeführt.

Bei der Umsetzung von $N_3Co(Salen)PPh_3$ mit Propiolsäure-äthylester läßt sich in Konkurrenz zur Cycloaddition Substitution beobachten: Beide Produkte entstehen nebeneinander ($\nu_{C\equiv C}$ bei 2108 cm^{-1} ; Triazolschwingungen bei 779 und 721 cm^{-1}).

2.5 Abspaltung des koordinierten Triazols

2.5.1 mit konzentrierten Säuren

0,74 g (1 mMol) 4,5- Methoxycarbonyl-1,2,3-triazolato-triphenyl-phosphin-cobaloxim werden in 50 ml Aceton bei RT 2 d mit 5 ml konz. HCl gerührt; der gebildete braune Niederschlag wird abfiltriert, mit EtOH u. PÄ gewaschen und an der Luft getrocknet; er läßt sich als $Cl(Co)PPh_3$ identifizieren (Vergleich des IR-Spektrums mit dem des auf anderem Weg erhaltenen Chloro-komplexes - s.u. und ⁶² -; Fp 220°C); beim Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein grünes Öl (Zersetzungsprodukte des Cobaloxims), aus dem man mit warmem PÄ das 4,5-Methoxycarbonyl-1,2,3-triazol extrahieren kann, das beim Abdampfen des Lösungsmittels als mikrokristalline, ganz schwach gelbliche Verbindung zurückbleibt; aus warmem PÄ wird umkristallisiert.

Ausbeute: 33 mg (18 %) ($C_6H_7N_3O_4$); Fp $129 - 130^\circ\text{C}$ ($133 - 134,5^\circ\text{C}$ ^{157,158}), Bei Verwendung von konz. HBr erhöhte sich die Ausbeute an Halogenokomplex und Triazol.

2.5.2 mit Acetylchlorid

0,74 g (1 mMol) 4,5- Methoxycarbonyl-1,2,3-triazolato-triphenyl-phosphin-cobaloxim werden ohne Lösungsmittel unter Feuchtigkeitsausschluß mit 1 ml CH_3COCl (frisch destilliert) 10 Min. bei RT gerührt, wobei sich die Lösung infolge Zersetzung des Komplexes grün färbt; nach 1 h wird das Acetylchlorid im HV abgezogen; der ölige Rückstand wird über Nacht mit 15 ml abs. Et_2O gerührt; der dabei gebildete grünliche Niederschlag, der

hauptsächlich aus $(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{CoCl}_2$ besteht, wird abfiltriert; die Lösung wird weitgehend eingeeengt; der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und verworfen; das Filtrat wird mit PÄ versetzt und gekühlt; dabei erhält man als kristallinen Niederschlag ein Gemenge von Triazol und Dimethylglyoxim-diacetat $\text{D}(\text{OAc})_2$; durch fraktionierte Kristallisation aus abs. $\text{Et}_2\text{O}/\text{PÄ}$ ($\text{D}(\text{OAc})_2$ ist in PÄ besser löslich als das Triazol) ist eine Trennung der beiden Verbindungen möglich.

Ausbeute: 48 mg (21 %) ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_5$); $\nu_{\text{C=O}}$ bei 1790 cm^{-1}

Durch Feuchtigkeitsspuren tritt Hydrolyse ein; beim Umkristallisieren aus feuchtem, warmem PÄ erhält man die reine Verbindung.

Ausbeute: 25 mg (14 %) 4,5-Methoxycarbonyl-1,2,3-triazol ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$)
Fp $130 - 130,5^\circ\text{C}$

3 Cycloaditionsreaktionen mit Olefinen

Elektronenarme Olefine wie Fumarestere, Maleinsäure-ester, Maleinsäureanhydrid, Acrylester, Benzo-chinon und dimeres Cyclopentadien wurden mit verschiedenen Azido-kobalt-chelatkomplexen $\text{N}_3\text{Co}(\text{chel})\text{B}$ umgesetzt; die gebildeten Triazolin-liganden sind thermisch instabil¹⁵⁵⁾, so daß die Triazolinato-komplexe meist von Zersetzungs- bzw. Nebenprodukten begleitet sind; nur bei der Umsetzung des Azido-cobaloxims $\text{N}_3(\text{Co})\text{NH}_3$ mit Maleinsäure-diäthylester konnte ein analysenreines Produkt erhalten werden:

1,74 g (5 mmol) $\text{N}_3(\text{Co})\text{NH}_3$ werden mit 1,72 g (10 mmol) Maleinsäure-diäthylester in 70 ml DMSO 28 d bei 65°C gerührt; als Phasenvermittler (zwischen DMSO und PÄ) werden 140 ml CHCl_3 zugegeben; die dabei auftretende Wärmetönung weist auf die beobachtete Chloroform-addukt-Bildung hin; beim Füllen mit PÄ erhält man ein schwarzes Öl, das in Aceton aufgenommen wird; bei Zugabe von PÄ erhält man einen hellbraunen Niederschlag, der abfiltriert, mit PÄ gewaschen und 3 h im HV getrocknet wird; man erhält eine in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung.

Ausbeute: 0,66 g (25 %) $(\text{EtO}_2\text{C})_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_3)(\text{Co})\text{NH}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{CoN}_8\text{O}_8$)

Analyse[%]: C: 32,01; H: 4,43; N: 17,57; Molgewicht: 637,8 (ber.)
32,25 5,52 18,02 - (gef.)

Verbindung	Reaktionszeit u. Bedingungen, Legm., Molverhältnis (Azid/Nitril)	Art der Aufarbeitung							
$\text{EtO}_2\text{C}(\text{CN}_4)\text{Co}(\text{Salen})$	2 d bei RT in CH_2Cl_2 (1/2)	Fällung mit PÄ (PPh_3)							
$\text{EtO}_2\text{C}(\text{CN}_4)\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	2 d bei RT in CH_2Cl_2 (1/3)	in viel Et_2O (PPh_3) eingerührt, mit Et_2O gewaschen							
$\text{F}_3\text{C}(\text{CN}_4)\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	1 h bei RT in CH_2Cl_2 (mit auf- gesetztem Aceton/Trockeneiskühler zur Kondensation von überschüssi- gem $\text{CF}_3\text{-CN}$)	in viel PÄ unter Rühren einfil- triert, mit PÄ gewaschen							
$\text{NC-CH}_2(\text{CN}_4)\text{Co}(\text{Salphen})$	30 d bei RT in CHCl_3 (1/5)	in viel Et_2O (PPh_3) eingerührt, mit Et_2O gewaschen (färb.-Abspekt.)							
$\text{H}_2\text{C=CH}(\text{CN}_4)\text{Co}(\text{Salphen})\text{py}$	25 d bei RT in CH_2Cl_2 (1/4)	in viel Et_2O eingerührt, mit Et_2O gewaschen							
$\text{AsPh}_4\{[(\text{EtO}_2\text{C})(\text{CN}_4)]_2(\text{Co})\}$	60 d bei RT in EtOH (1/1,5)	AsPh_4Cl in EtOH zur Fällung, mit Et_2O /PÄ gefällt, mit H_2O , EtOH gewaschen, im HV getrocknet							
Verbindung	Summenformel	Molgewicht	Werte der C, H, N-Elementaranalysen [%]						
		ber.	gef.	ber.	H gef.	ber. N gef.			
$\text{EtO}_2\text{C}(\text{CN}_4)\text{Co}(\text{Salen})$	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{CoN}_6\text{O}_4$	466,4	-	51,51	52,13 ^a	4,11	4,70 ^a	18,02	18,21 ^a
$\text{EtO}_2\text{C}(\text{CN}_4)\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{CoN}_6\text{O}_4\text{P}$	776,7	-	64,94	63,98	3,74	4,55	10,82	10,78
$\text{F}_3\text{C}(\text{CN}_4)\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	$\text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{CoF}_3\text{N}_6\text{O}_2\text{P}$	772,6	-	62,18	60,97	3,78	4,11	10,88	10,38
$\text{NC-CH}_2(\text{CN}_4)\text{Co}(\text{Salphen})$	$\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{CoN}_7\text{O}_4$	629,7	-	59,08	59,18	5,77	4,10	15,57	15,24
$\text{H}_2\text{C=CH}(\text{CN}_4)\text{Co}(\text{Salphen})\text{py}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{CoN}_7\text{O}_2$	547,5	-	61,42	60,57	4,06	4,93	17,91	17,04
$\text{AsPh}_4\{[(\text{EtO}_2\text{C})(\text{CN}_4)]_2(\text{Co})\}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{AsCoN}_{12}\text{O}_8$	954,8	-	50,31	52,14	4,65	4,85	17,61	17,20

Tab. 39 u. 40: Cycloadditionsprodukte der Umsetzung von Azido-komplexen $\text{N}_3\text{Co}(\text{chel})\text{B}$ mit elektronenarmen Nitrilen R-CN a) laut IR-Spektrum nicht völlig basenfrei

Verbindung	Fp bzw. Z [°C]	Ausbeute [%]	Lsgm. zum Umkrist.	Farbe u. Aussehen
$\text{EtO}_2\text{C}(\text{CN})_4\text{Co}(\text{Salen})$	ab 199 Z	64	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pä}$	hellbraunes Pulver
$\text{EtO}_2\text{C}(\text{CN})_4\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	ab 213 Z	42	-	dunkelbraunes Pulver
$\text{F}_3\text{C}(\text{CN})_4\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	ab 224 Z	21	-	dunkel-rotbraun
$\text{NC-CH}_2(\text{CN})_4\text{Co}(\text{Salphen})$	-	69	-	rotbraun
$\text{H}_2\text{C-CH}(\text{CN})_4\text{Co}(\text{Salphen})\text{py}$	-	53	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pä}$	dunkelrot
$\text{AsPh}_4 \left\{ \left[\text{EtO}_2\text{C}(\text{CN})_4 \right]_2 (\text{Co}) \right\}$	-	32	$\text{EtOH}/\text{in viel PÄ}$ filtriert	hellbraun

Tab. 41: Cycloadditionsprodukte der Umsetzung von Azido-komplexen $\text{N}_3\text{Co}(\text{chel})\text{B}$ mit elektronen-
armen Nitrilen R-CN

4 N-koordinierte Tetrazolate durch Cycloaddition mit Nitrilen

Elektronenarme Nitrile reagieren mit Azido-kobalt-chelatkomplexen zu Tetrazolato-komplexen; die Cycloadditionsprodukte sind in Tab. 39, 40 u. 41 festgehalten (vergl. auch Tab.15, S.62).

5 S-koordinierte Tetrazolate durch Umsetzung mit Isonitrilen

5.1 Reaktionen mit Cyclohexyl-isonitril

Die Reaktionsprodukte sind in Tab. 42 und 43 zusammengestellt.

5.2 Reaktionen mit Isonitrilen, die funktionelle Gruppen tragen *)

Sämtliche erhaltenen Reaktionsprodukte sind in Tab. 44 - 57 aufgeführt.

6 Umsetzungen mit Heterokumulenen

Azido-kobalt-chelatkomplexe reagieren mit einer Reihe von Heterokumulenen (org. Isocyanaten, Thiocyanaten und Isothiocyanaten); in den meisten Fällen treten neben der Cycloaddition zum heterocyclischen Fünfring Pseudohalogeno-komplexe als Substitutionsprodukte (infolge Spaltung des Heterokumulens, vergl. ¹⁸⁹⁾) und Zersetzungsprodukte auf.

Bei der Umsetzung mit Methyl-thiocyanat erhält man den Cyano-komplex $\text{NC}(\text{Co})\text{NCS}-\text{CH}_3$ (Cyano-methyl-thiocyanat-cobaloxim):

2,97 g (5,0 mMol) $\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$ werden in 50 ml CHCl_3 mit 0,73 g (10 mMol) Methyl-thiocyanat 51 d unter Rückfluß gekocht; nach dieser Zeit ist die $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingung verschwunden; beim Fällen mit PÄ erhält man einen gelben Niederschlag, der abfiltriert und an der Luft getrocknet wird.

Ausbeute: 66 % $\text{NC}(\text{Co})\text{NCS}-\text{CH}_3$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{CoN}_6\text{O}_4\text{S}$)

Analyse [%]: C: 34,02; H: 4,42; N: 21,65; Molgewicht: 388,3 (ber.)
33,58 5,48 19,90 -

*) Herrn Dr. W.P.Fehlhammer und Herrn Dipl.-Chem. K.Bartel danke ich herzlich für die Überlassung dieser von ihnen hergestellten Isonitrile.

$N_3(Co)py$	1 d bei RT in $CHCl_3$ (1/1,5) gerührt	in viel PÄ filtriert, abgesaugt, mit PÄ gewaschen; hellbraun; 87 % (Substitutionsprodukt)
$N_3Co(BAE)PPh_3$	5 Min. bei RT in $CHCl_3$ (1/2) gerührt	in viel PÄ filtriert, mit Et_2O u. PÄ gewaschen; messingfarbene, glänzende Plättchen; 93 % (Basenaustausch)
"	6 d bei RT in $CHCl_3$ (1/2) gerührt	mit PÄ gefällt; abgesaugt; lachrosa; 63 % (Tetrazol)
"	ebenso	
"	6 d bei RT in Aceton (1/2,5) gerührt	unter Zusatz von Et_2O /PÄ gekühlt, abgesaugt, mit Et_2O gewaschen, in $CHCl_3$ suspendiert, abgesaugt, mit $CHCl_3$ u. PÄ gewaschen, im HV getrocknet; lachrosa; 58 % (Tetrazol, basenfrei, $CHCl_3$ -Addukt)
$N_3Co(BAE)py$	10 d bei RT in $CHCl_3$ (1/2,5) gerührt	mit PÄ versetzt, Nd. abfiltriert, im HV getrocknet; lachrosa; 69 % (Tetrazol)
$N_3Co(Salphen)PPh_3$	5 d bei RT in $CHCl_3$ (1/2,5) gerührt	mit PÄ versetzt, Nd. abgesaugt, mit PÄ gewaschen, im HV getrocknet; rosarot; 92 % (Tetrazol, B = py, 2 x $CHCl_3$)
$N_3Co(Salphen)py$	10 d bei RT in $CHCl_3$ (1/1,5) gerührt	Nd. abgesaugt, mit $CHCl_3$ u. PÄ gewaschen; leuchtend rot; 88 % (Tetrazol, Basenaustausch, $CHCl_3$ -Addukt)
$Na^+[(N_3)_2(Co)]^-$	1 d bei RT in $EtOH/H_2O$ (1/3) gerührt	mit PÄ versetzt, Nd. abgesaugt; leuchtend rot; 84 % (Tetrazol, B = py, $CHCl_3$ -Addukt)
$AsPh_4^+[(N_3)_2(Co)]^-$	15 d bei RT in $CHCl_3$ (1/3) gerührt	filtriert, mit PÄ versetzt, vom Öl abdekantiert, filtriert, beim Stehen bernsteinfarbene Spieße; 52 % (Basenaust.)
$(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$	15 d bei RT in $CHCl_3$ (1/2,5) gerührt	in viel PÄ filtriert, abgesaugt, im HV getrocknet; beige; 73 % (Mono-tetrazol)
$N_3Co(sal)_2pn$	21 d bei RT in $CHCl_3$ (1/3) gerührt	in PÄ filtriert; gelb; 85 % (") abgesaugt, Komplex unverändert

resultierende Verbindung	Summenformel	Molgewicht		Werte der C, H, N-Elementaranalyse [%]			
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$N_3(Co)CN-C_6H_{11}$	$C_{15}H_{25}CoN_8O_4$	440,4	-	40,91	41,32	5,73	6,03
$N_3Co(BAE)CN-C_6H_{11}$ *)	$C_{19}H_{29}CoN_6O_2$	432,4	-	52,78	51,69	6,76	6,74
$C_6H_{11}(N_4C)Co(BAE)^a$	$C_{19}H_{29}CoN_6O_2$	432,4	-	52,78	52,16	6,76	7,18
$C_6H_{11}(N_4C)Co(BAE) \cdot CHCl_3$	$C_{20}H_{30}Cl_3CoN_6O_2$	551,8	-	43,53	45,60	5,48	6,10
$C_6H_{11}(N_4C)Co(BAE)^b$	$C_{19}H_{29}CoN_6O_2$	432,4	-	52,78	53,09	6,76	7,18
$C_6H_{11}(N_4C)Co(BAE)py \cdot 2 CHCl_3$	$C_{26}H_{36}Cl_6CoN_6O_2$	750,3	730,5	41,62	41,15	5,57	5,00
$C_6H_{11}(N_4C)Co(salphen)CN-C_6H_{11} \cdot CHCl_3$	$C_{35}H_{37}Cl_3CoN_6O_2$	753,0	872,0 ^c	55,83	56,03	4,95	5,12
$C_6H_{11}(N_4C)Co(salphen)py \cdot CHCl_3$	$C_{33}H_{31}Cl_3CoN_6O_2$	723,0	-	54,82	53,19	4,33	4,28
$N_3(Co)CN-C_6H_{11}$ d	$C_{15}H_{25}CoN_8O_4$	440,4	-	40,91	38,92	5,73	5,99
$AsPh_4^+[C_6H_{11}(N_4C)(Co)N_3]^-$	$C_{39}H_{45}AsCoN_{11}O_4$	865,1	-	54,15	53,46	5,24	5,22
$C_6H_{11}(N_4C)Co[(DO)(DOH)py]N_3 \cdot CHCl_3$	$C_{19}H_{31}Cl_3CoN_{11}O_2$	610,8	715,0 ^c	37,36	36,97	5,12	5,43

a) Reaktion in $CHCl_3$ (s. Tab. 42); b) Reaktion in Aceton; c) in $CHCl_3$ (nimmt 1 $CHCl_3$ auf); d) aus dem anionischen Diazido-komplex $Na^+[(N_3)_2(Co)]^-$

Tab. 43: Umsetzungen von Azido-kobalt-chelatkomplexen mit Cyclohexyl-isonitril

*) Der Komplex reagiert beim Stehen in $CHCl_3$ ohne weitere Isonitril-Zugabe nicht.

eingesetzter Komplex	Reaktionszeit u. -bedingungen, Lsgm., Molverhältnis (Azid/Isonitril) ^a	Art der Aufarbeitung; Farbe u. Aus- sehen; Ausbeute
$N_3Co(Salphen)PPh_3$	21 d bei RT in $CHCl_3$ (1/3) gerührt	in viel PÄ unter Rühren filtriert, ab- gesaugt, an der Luft getrocknet; dun- kelrot; 83 %
Tab. 44: Umsetzung eines Azido-komplexes mit p-Methoxy-phenyl-isocyanid		
eingesetzter Komplex	Reaktionszeit u. -bedingungen, Lsgm., Molverhältnis (Azid/Isonitril) ^a	Art der Aufarbeitung; Farbe u. Aus- sehen; Ausbeute
$N_3Co(Salphen)IPh_3$	3 d bei RT in $CHCl_3$ (1/1) gerührt	sofortige Verfärbung nach rotbraun; mit PÄ gefällt, mit $CHCl_3$ gewaschen, im HV getrocknet; rot; 93 %; Fp 228°C
"	ebenso (1/2)	ebenso; Fp 207°C
"	3 d bei RT in CH_2Cl_2 (1/1) gerührt	ebenso
$(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$	5 d bei RT in $CHCl_3$ (1/1,5) gerührt	Fällung mit PÄ ergibt Öl, in THF auf- genommen, filtriert, mit Et_2O u. PÄ versetzt, Nd. abfiltriert; gelbes Pul- ver; 58 %

Tab. 45: Umsetzung von Azido-kobalt-chelatkomplexen mit Carbonato-bis-(äthyl-isocyanid)

a) Molverhältnis: Unter Azid sind Azidgruppen, unter Isonitril Isocyanid-funktionen zu verstehen

resultierende Verbindung	Summenformel	Molgewicht		Werte der C,H,N-Elementaranalysen [%]			
		ber.	gef.	ber. C	ber. H	gef. ber. N	gef. N
$\text{CH}_3\text{O}-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_4\text{C})\text{Co}(\text{Salphen})-\text{PPh}_3 \cdot \text{CHCl}_3$	$\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{CoN}_6\text{O}_5\text{P}$	930,2	-	60,69	61,78	4,02	9,04
							11,04

Tab. 46: Umsetzung eines Azido-komplexes mit p-Methoxy-phenyl-isocyanid

resultierende Verbindung	Summenformel	Molgewicht		Werte der C,H,N-Elementaranalysen [%]			
		ber.	gef.	ber. C	ber. H	gef. ber. N	gef. N
$\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_2(\text{N}_4\text{C})-\text{Co}(\text{Salphen}) \cdot 1/2 \text{CHCl}_3$	$\text{C}_{27,5}\text{H}_{22,5}\text{Cl}_{1,5}\text{CoN}_{7,05}$	643,1	-	51,36	51,49	3,53	15,25
"	"	"	-	"	51,18	"	3,93
$\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_2(\text{N}_4\text{C})-\text{Co}(\text{Salphen}) \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_{27,5}\text{H}_{23}\text{ClCoN}_{7,05}$	625,9	-	52,77	54,09	3,70	4,30
$\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_2(\text{N}_4\text{C})-\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]\text{N}_3$	$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{CoN}_{12}\text{O}_5$	550,4	-	39,28	39,39	4,94	5,42
							26,05
							23,37

a) Molverhältnis Azid/Isonitril = 1/1; b) Molverhältnis Azid/Isonitril = 1/2

Tab. 47: Umsetzung von Azido-kobalt-chelatkomplexen mit Carbonato-bis-(äthyl-isocyanid)

eingesetzter Komplex	Reaktionszeit u. -bedingungen, Lsgm., Molverhältnis (Azid/Isonitril)	Art der Aufarbeitung; Farbe u. Aus- sehen; Ausbeute
$\text{Cl}(\text{Co})\text{PPh}_3$	5 Min. bei RT in CHCl_3 (1/1,5) gerührt (Lsg. erstarrte gallertartig)	abgesaugt, mit CHCl_3 u. PÄ gewaschen, an der Luft getrocknet; orange, mikro- kristallin; 79 %
$\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$	10 Min. bei RT in CHCl_3 (1/1,5)	ebenso; gelbes Pulver; 83 % (Carben- komplex, Azid reagiert nicht)
$\text{N}_3(\text{Co})\text{py}$	5 Min. bei RT in CHCl_3 (1/1,5) (bei Zu- gabe dunkelrot, verfärbte sich nach hellrot, gelber Nd.)	ebenso; 85 % (s.o.)
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	bei RT in CHCl_3 zugegeben (1/2,5) (Sus- pension wurde fest, mit CHCl_3 verdünnt)	nach 3 d mit PÄ versetzt, Nd. abgesaugt, mit CHCl_3 /PÄ-Gemisch gewaschen, im HV getrocknet; hellrotes Pulver; 79 %
"	5 d bei RT in Aceton (1/2,5) gerührt	Nd. abfiltriert, mit Aceton u. PÄ gew., im HV getr.; hellrot; 19 % (Carben-) Filtrat unter Rühren in viel PÄ getropft, Nd. abgesaugt, mit PÄ gew., im HV getr., orangerot; 38 % (Cycloaddition)
"	3 d bei RT in abs. THF (1/2) stehen ge- lassen	Nd. abgesaugt, mit PÄ gew., im HV getr., orangerot; 85 % (Carben-)
"	mit Oxazolin 20 Min. in CHCl_3 zum Sie- den erhitzt (1/2) (als Vergleichssub.)	nach dem Abkühlen Nd. abfiltriert, mit CHCl_3 u. PÄ gew., im HV getr.; dunkel- braun (feinkrist.); 96 % (Substitution)
$\text{H}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{py}$	5 d bei RT in CHCl_3 (1/2,5) gerührt	in PÄ filtriert, Nd. abgesaugt, mit PÄ gew., im HV getr.; leuchtend rot; 71 %
"	5 d bei RT in Aceton (1/2,5) gerührt	Nd. abgesaugt, mit Aceton u. PÄ gew., im HV getr.; orangerot; 24 % (Carben-) Filtrat in PÄ getropft, Nd. abgesaugt, mit PÄ gew., im HV getr.; hellrot; 47% (Cycloaddition)
"	9 d bei RT in abs. THF (1/3) stehen ge- lassen	Nd. abgesaugt, mit PÄ gew., im HV getr., orangerot; 74 % (Carben-)
$(\text{H}_3)_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$	3 d bei RT in CHCl_3 (1/1,5) gerührt	in viel Et_2O filtriert, PÄ zugesetzt, Nd. abgesaugt, mit PÄ gew., an der Luft getr.; dunkelgelb, krist.; 64 %

resultierende Verbindung

Summenformel

Molgewicht Werte der C,H,N-Elementaranalysen [%]

	ber.	gef.	ber.	C	gef.	H	ber.	N	gef.
$\text{Cl}(\text{Co})(\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{O})$	395,7	-	33,38	32,22	4,08	5,07	17,00	15,38	
$\text{N}_3(\text{Co})(\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{O})^{\text{a}}$	402,3	-	32,85	33,29	4,76	4,96	27,86	25,56	
" ^b	"	-	"	32,17	"	4,90	"	26,76	
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2(\text{N}_4\text{C})\text{Co}(\text{Salphen}) \cdot \frac{1}{2} \text{CHCl}_3$	$\text{C}_{23,5}\text{H}_{19,5}\text{Cl}_{1,5}\text{CoN}_{6,5}\text{O}_5$	-	51,69	51,53	3,60	3,91	15,34	15,23	
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2(\text{N}_4\text{C})\text{Co}(\text{Salphen})$	486,4	-	56,80	56,16	3,92	4,61	17,28	15,1	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{O} \cdot \text{Aceton}$	532,5	-	56,40	55,83	4,73	3,95	15,78	16,32	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{O} \cdot \text{THF}$	558,5	-	58,07	57,38	4,87	4,10	15,05	15,08	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{N}=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2$	486,4	-	56,80	57,12	3,92	3,97	17,28	16,89	
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2(\text{N}_4\text{C})\text{Co}(\text{Salphen})-\text{CN}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH} \cdot 1/3 \text{CHCl}_3$	597,3	-	52,96	53,68	4,11	3,57	16,42	16,04	
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2(\text{N}_4\text{C})\text{Co}(\text{Salphen})$	486,4	-	56,80	55,42	3,92	4,16	17,28	15,63	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{O} \cdot \text{Aceton}$	532,5	-	56,40	55,65	4,73	4,16	15,78	16,27	
$\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{O} \cdot \text{THF}$	558,5	-	58,07	58,76	4,87	4,71	15,05	15,36	
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2(\text{N}_4\text{C})\text{Co}[(\text{DO})\text{OH}]\text{pn}[\text{N}_3\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{CoN}_{11}\text{O}_3]$	467,4	-	38,55	38,11	5,61	5,60	32,97	32,00	

a) aus $\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$; b) aus $\text{N}_3(\text{Co})\text{py}$

eingesetzter Komplex	Reaktionszeit u. -bedingungen, Lsgm., Molverhältnis (Azid/Isonitril)	Art der Aufarbeitung; Farbe u. Aus- sehen; Ausbeute
$N_3Co(Salphen)PPh_3$	12 d bei RT in $CHCl_3$ (1/2,5) gerührt	Nd. abgesaugt, mit viel $CHCl_3$ u. PÄ gew., im HV getr.; rotes Pulver; 54 % (Cycloaddition, $CHCl_3$ -Addukt)
"	15 d bei RT in Aceton (1/2,5) gerührt	Nd. abgesaugt, mit Aceton gew., im HV getr.; rotes Pulver; 42 % (Cycloaddition, koord. Isonitril)
"	15 d bei RT in abs. THF (1/3) gerührt	Nd. abgesaugt, mit Et_2O gew., im HV getr.; dunkelrot, krist., unlösl.; 78 % (Cycloaddition, koord. Isonitril); in viel PÄ filtriert, Nd. abgesaugt, aus $CHCl_3$ /PÄ umgefällt, im HV getr.; dunkelrot; 32 % (Cycloaddition, koord. Isonitril)
$N_3Co(Salphen)py$	10 d bei RT in $CHCl_3$ (1/2,5) gerührt	
"	18 d bei RT in Aceton (1/2,5) gerührt	Nd. abgesaugt, mit Aceton u. PÄ gew., im HV getr.; rot; 29 % (Cycloaddition);
"	9 d bei RT in abs. THF (1/3) gerührt	Nd. abgesaugt, mit Et_2O gew., im HV getr.; leuchtend rot; 73 % (Cycloaddition, koord. Isonitril)
$(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$	7 d bei RT in $CHCl_3$ (1/2,5) gerührt	in viel Et_2O filtriert, PÄ zugesetzt, Nd. abgesaugt, mit PÄ gew., an der Luft getr.; leuchtend orange gelbe Krist.; 96 % (Mono-Cycloaddition)

Tab. 50: Umsetzung von Azido-kobalt-chelatkomplexen mit Hydroxy-propyl-isocyanid

eingesetzter Komplex	Reaktionszeit u. -bedingungen, Lsgm., Molverhältnis (Azid/Isonitril)	Art der Aufarbeitung; Farbe u. Aus- sehen; Ausbeute
$(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$	14 d bei RT in $CHCl_3$ (1/1,5) gerührt	in viel Et_2O filtriert, PÄ zugesetzt, Nd. abgesaugt, mit PÄ gewaschen, an der Luft getr.; orange gelbe Nadelchen; 78 % (Mono-Cycloaddition)

Tab. 51: Umsetzung eines Azido-kobalt-chelatkomplexes mit Tosyl-äthyl-isocyanid

resultierende Verbindung	Summenformel	Molgewicht	Werte der C, H, N-Elementaranalysen [%]
ber. gef.	ber. C gef.	ber. H gef.	ber. N gef.
HO-(CH ₂) ₃ (N ₄ C)Co(Salphen)· 1/2 CHCl ₃	C ₂₄ H ₂₁ Cl _{1,5} CoN ₆ O ₃	560,1	- 52,54 51,17 3,87 3,30 15,00 14,42
HO-(CH ₂) ₃ (N ₄ C)Co(Salphen)- CN-(CH ₂) ₃ -OH	C ₂₈ H ₂₈ CoN ₇ O ₄	585,5	- 57,44 56,11 4,82 4,31 16,75 16,23
HO-(CH ₂) ₃ (N ₄ C)Co(Salphen)- CN-(CH ₂) ₃ -OH·THF	C ₃₂ H ₃₆ CoN ₇ O ₅	657,6	- 58,45 58,60 5,52 5,38 14,91 15,98
HO-(CH ₂) ₃ (N ₄ C)Co(Salphen)- CN-(CH ₂) ₃ -OH	C ₂₈ H ₂₈ CoN ₇ O ₄	585,5	- 57,44 55,25 4,82 4,62 16,75 16,17
HO-(CH ₂) ₃ (N ₄ C)Co(Salphen)	C ₂₄ H ₂₁ CoN ₆ O ₃	500,4	- 57,61 56,67 4,23 4,86 16,73 14,71
HO-(CH ₂) ₃ (N ₄ C)Co(Salphen)- CN-(CH ₂) ₃ -OH·THF	C ₃₂ H ₃₆ CoN ₇ O ₅	657,6	- 58,45 58,76 5,52 4,71 14,91 16,05
HO-(CH ₂) ₃ (N ₄ C)Co[(DO)(DOH)pn]N ₃	C ₁₅ H ₂₆ CoN ₁₁ O ₃	467,4	- 38,55 38,11 5,61 5,60 32,97 32,00

Tab. 52: Umsetzung von Azido-kobalt-chelatkomplexen mit Hydroxy-propyl-isocyanid

resultierende Verbindung	Summenformel	Molgewicht	Werte der C, H, N-Elementaranalysen [%]
ber. gef.	ber. C gef.	ber. H gef.	ber. N gef.
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -(CH ₂) ₂ (N ₄ C)Co- [(DO)(DOH)pn]N ₃	C ₂₁ H ₃₀ CoN ₁₁ O ₄ S	591,5	- 42,64 41,88 5,11 5,08 26,05 23,97

Tab. 53: Umsetzung eines Azido-kobalt-chelatkomplexes mit Tosyl-äthyl-isocyanid

eingesetzter Komplex	Reaktionszeit u. -bedingungen, Lsgm., Molverhältnis (Azid/Isonitril)	Art der Aufarbeitung; Farbe u. Aussehen; Ausbeute
$I_3Co(Salphen)PPh_3$	10 d bei RT in $CHCl_3$ (1/2) gerührt	in viel PÄ filtriert, Nd. abgesaugt, mit PÄ gew., im HV getr.; dunkel-rot-braunes Pulver; 46 % (Cycloaddition)
"	10 d bei RT in Aceton (1/2) gerührt	in viel PÄ/Et ₂ O unter Rühren filtriert, Nd. abgesaugt, mit PÄ gew., im HV getr. dunkelbraun; 59 % (Substitution)
$N_3Co(Salphen)py$	10 d bei RT in $CHCl_3$ (1/2) gerührt	ebenso; dunkelbraun; 38 % (Substitution)
$(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$	3 d bei RT in $CHCl_3$ (1/2,5) gerührt (starke Gasentwicklung bei Zugabe des Isonitrils, Verfärbung der Lsg. von rotviolett nach schwarz; beim Stehen dunkel-rotbraun)	in viel Et ₂ O filtriert, PÄ zugesetzt, Nd. abfiltriert, öliges Produkt in THF aufgenommen, in PÄ filtriert, Nd. abgesaugt, mit PÄ gew.; an der Luft getr.; dunkel-rotbraun; 23 % (Substitution)

resultierende Verbindung	Summenformel	Molgewicht	Werte der C,H,N-Elementaranalysen %
		ber.	gef. ber. H gef. ber. N gef.
$(CH_3)_2CH-CH_2N(N_4C)Co(Salphen)-PPh_3 \cdot CHCl_3$	$C_{46}H_{44}Cl_3CoN_4O_2P$	923,2	- 59,84 58,67 4,82 5,25 11,52 11,05
$NC-Co(Salphen)N[C(CH_3)_2]-CH(CH_3)_3$	$C_{27}H_{27}CoN_4O_2$	498,5	- 65,05 60,10 ^b 5,47 5,19 11,24 10,34
"	"	"	- " 56,09 ^b " 4,67 " 11,18
$\{NC-Co[(DO)(DOH)pn]_2N=C(CH_3)_2-CH(CH_3)_2\}CN \cdot CHCl_3$	$C_{20}H_{34}Cl_3CoN_4O_2$	569,9	- 42,15 41,92 6,03 6,45 17,21 17,92

a) vergl. Tab. 54; beide Verbindungen weisen identische IR-Spektren auf; b) verbrennt nicht rückstandsfrei

Tab. 54 und 55: Umsetzungen von Azido-kobalt-chelatkomplexen mit Eis-(isopropyl-amino-)isocyanid

eingesetzter Komplex	Reaktionszeit u. -bedingungen,	Art der Aufarbeitung; Farbe u. Aus-
$(N_3)_2Co[(DO)(DOH)pn]$	Isom., Molverhältnis (Azid/Isonitril) 21 d bei RT in $CHCl_3$ (1/3) gerührt	sehen; Ausbeute
	in viel $Et_2O/P\ddot{a}$ unter Rühren filtriert, Nd. abgesaugt, mit P\ddot{a} gew., im HV getr.; dunkelgelb, mikrokristallin; 69 % (Mo-no-Cycloaddition)	

resultierende Verbindung	Summenformel	Molgewicht Werte der C,H,N-Elementaranalysen [%]									
		ber.	gef.	ber.	C	gef.	ber.	H	gef.	N	gef.
$Ph_2CH(N_4C)Co[(DO)(DOH)pn]_{N_3}^*$ $1/2CHCl_3$	$C_{25,5}H_{30,5}Cl_{1,5}CoN_{11,2}O_2$	635,3	-	48,20	47,32	4,84	5,91	24,26	23,68		

Tab. 56 und 57: Umsetzung eines Azido-kobalt-chelatkomplexes mit Diphenyl-methyl-isocyanid

7 weitere Umsetzungen

7.1 mit CS₂ unter Bestrahlung

2,97 g (5 mMol) N₃(Co)PPh₃ (bzw. 1,6 g - 4 mMol N₃Co(BAE)py) werden in 100 ml (bzw. 60 ml) CS₂ suspendiert und 22 h (bzw. 6 h) bestrahlt; während dieser Zeit läßt sich keine N₂-Entwicklung beobachten; nach Entfernen des überschüssigen CS₂ gewinnt man den Ausgangskomplex unverändert zurück.

7.2 mit O₂ unter Bestrahlung

2,37 g (4 mMol) N₃(Co)PPh₃ werden in 250 ml abs. Aceton gerührt und 19 h unter Durchleiten von Sauerstoff-gas durch die Lösung photolysiert; beim Ausfällen mit PÄ erhält man die Ausgangsverbindung unverändert zurück; die Bildung des Nitro-komplexes (über eine Nitren-Zwischenstufe) läßt sich nicht feststellen.

7.3 mit Säuren

7.3.1 mit HCl

0,59 g (1 mMol) N₃(Co)PPh₃ bzw. 0,41 g (1 mMol) N₃(Co)py werden in 50 ml Aceton jeweils mit Chlorwasserstoffgas bzw. konz. Salzsäure behandelt; beim Stehen bilden sich dunkel- bzw. hellbraune Kristallnadeln des entsprechenden Chloro-komplexes.

Ausbeute: 0,25 g (43 %) Cl(Co)PPh₃ (C₂₆H₂₉ClCoN₄O₄P); Fp 208°C
Analyse [%]: C: 53,19; H: 4,98; N: 9,55; Molgewicht: 587,0 (ber.)
53,27 5,45 9,29 625,0 (gef.)
bzw.

Ausbeute: 0,23 g (57 %) Cl(Co)py (C₁₃H₁₉ClCoN₅O₄); Fp 248°C
Analyse [%]: C: 38,68; H: 4,74; N: 17,35; Molgewicht: 403,7 (ber.)
38,64 4,57 16,93 -

Läßt man den Ansatz mit konz. HCl lange Zeit stehen, so kristallisiert als Zersetzungsprodukt CoCl₂·6H₂O aus.

2 n HCl führt dagegen ebenso wie 2 n H₂SO₄ zu keiner Reaktion.

7.3.2 mit HClO₄

1,19 g (2 mMol) N₃(Co)PPh₃ werden mit 20 ml 70 %iger HClO₄ über Nacht gerührt; bei Zusatz von 0,09 g (2 mMol) NaBPh₄ erhält man der Analyse zufolge das Doppelsalz $[\text{Na}^+, (\text{Co})^{+2} \cdot \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Fällungsprodukt.

Ausbeute: 1,5 g (99 %) (C₃₂H₃₆BClCoN₄NaO₉); Z ab 158 °C
 Analyse [%]: C: 51,32; H: 4,86; N: 7,48; Molgewicht: 748,9 (ber.)
 51,07 4,94 7,14 - (gef.)

Offensichtlich bildet sich bei der Reaktion in HClO₄ zunächst der Komplex $[(\text{Co})^+]\text{ClO}_4^- \cdot \text{HClO}_4$, der sich mit NaBPh₄ zu der angegebenen Verbindung umsetzt.

Beim Erwärmen in MeOH (zum Umkrist.) tritt Zersetzung ein.

Rührt man dagegen 0,53 g (1 mMol) N₃(Co)PPh₃ bzw. 0,41 g (1 mMol) N₃(Co)py in 50 ml Aceton jeweils mit 5 ml 70 %iger HClO₄, so erhält man bei Zugabe von Et₂O den Komplex $[(\text{Co})\text{PPh}_3]^+\text{ClO}_4^-$ bzw. $[(\text{Co})\text{py}]^+\text{ClO}_4^-$; mit NaBPh₄ in EtOH ergibt $[(\text{Co})\text{PPh}_3]^+\text{ClO}_4^-$ bei Zugabe von Et₂O das Salz $[(\text{Co})\text{PPh}_3]^+\text{BPh}_4^-$.

Ausbeute: 0,51 g (79 %) $[(\text{Co})\text{PPh}_3]^+\text{ClO}_4^-$ (C₂₆H₂₉ClCoN₄O₈P)
 Analyse [%]: C: 47,97; H: 4,50; N: 8,61; Molgewicht: 650,9 (ber.)
 46,88 4,78 7,97 - (gef.)

bzw.

Ausbeute: 0,33 g (72 %) $[(\text{Co})\text{py}]^+\text{ClO}_4^-$ (C₁₃H₁₉ClCoN₅O₈)
 Analyse [%]: C: 34,41; H: 4,23; N: 12,35; Molgewicht: 453,7 (ber.)
 34,07 5,01 11,94 - (gef.)

und

Ausbeute: 0,54 g (88 %) $[(\text{Co})\text{PPh}_3]^+\text{BPh}_4^-$ (C₅₀H₄₉BCoN₄O₄)
 Analyse [%]: C: 71,51; H: 5,89; N: 6,67; Molgewicht: 839,8 (ber.)
 69,24 5,04 7,19 - (gef.)

II Kobalt-chelatkomplexe mit Azidbrücken

1 neutrale Verbindungen mit zwei Azidbrücken

1.1 Bis-[acetylacetonato-acetato- μ -azido-kobalt-(III)]

2,5 g (10 mMol) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden in 50 ml MeOH unter Rühren mit 2,0 g (20 mMol) Hacac und 0,65 g (10 mMol) NaN_3 versetzt; in die grüne Lösung werden langsam 2 ml (17 mMol) 30 %ige H_2O_2 -Lösung eingetropft; 1 h wird bei RT gerührt; dabei fallen feine grüne Nadeln aus, die abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und an der Luft getrocknet werden; das Produkt enthält zwei Wassermoleküle, die entweder koordiniert oder als Kristallwasser vorliegen können.

Ausbeute: 1,1 g (40 %) $[\text{N}_3\text{Co}(\text{acac})(\text{OAc})]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_{10}$)
Analyse [%]: C: 30,33; H: 4,37; N: 15,17; Molgewicht: 554,4 (ber.)
30,72 4,29 13,79 - (gef.)

1.2 Tetrakis-(phenyl-salicyliden-iminato-)di- μ -azido-di-kobalt-(III)

1.2.1 Darstellung der Verbindung

Zu 2,5 g (20 mMol) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml EtOH werden 7,9 g (40 mMol) Hsalan (Phenyl-salicyliden-imin) gegeben; 1,3 g (20 mMol) NaN_3 (in 10 ml H_2O gelöst) werden eingerührt; 4 ml (35 mMol) 30 %ige H_2O_2 -Lösung werden langsam zugetropft; 1 h wird bei RT gerührt; der braune Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig EtOH und PÄ gewaschen und im HV getrocknet; man erhält den lösungsmittelfreien Komplex $[\text{N}_3\text{Co}(\text{salan})_2]_2$ als dunkelbraunes Pulver.

Ausbeute: 8,3 g (84 %) $[\text{N}_3\text{Co}(\text{salan})_2]_2$ ($\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{Co}_2\text{N}_{10}\text{O}_4$)
Analyse [%]: C: 63,28; H: 4,10; N: 14,20; Molgewicht: 986,9 (ber.)
56,38^a 4,23 14,02 985,5^b (gef.)

a) verbrennt nicht rückstandsfrei, b) in Aceton (weil dieses
s.S. 101, a) 3 kein Addukt bildet)

Löst man den Komplex bei RT in 50 ml CHCl_3 und filtriert die Lösung in ca. 1 l PÄ unter Rühren ein, so erhält man das dunkel-olivgrüne, leicht lösliche Chloroformaddukt.

Ausbeute: 7,7 g (70 %^a) $[\text{N}_3\text{Co}(\text{salan})_2]_2 \cdot \text{CHCl}_3$ ($\text{C}_{55}\text{H}_{41}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{N}_{10}\text{O}_4$);
Fp 167 - 168 °C^a

Analyse [%]: C: 57,55; H: 3,74; N: 12,66; Molgewicht: 1106,2 (ber.)
58,47 3,36 11,71 1168,5^b (gef.)

a) bezogen auf den ursprünglichen Reaktionsansatz; b) in CHCl_3

Erhitzt man die Chloroformlösung dagegen 30 Min. zum Sieden, so fällt ein anderes, olivgrünes Chloroformaddukt als unlösliche Verbindung aus, das abfiltriert, mit PÄ gewaschen und im HV getrocknet wird.

Ausbeute: 6,3 g (43 %^a) $[\text{N}_3\text{Co}(\text{salan})_2]_2 \cdot 4 \text{CHCl}_3$ ($\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{Cl}_{12}\text{Co}_2\text{N}_{10}\text{O}_4$)

Analyse [%]: C: 45,93; H: 3,03; N: 9,57; Molgewicht: 1464,4 (ber.)
44,12 2,46 10,15 - (gef.)

a) bezogen auf den ursprünglichen Reaktionsansatz

1.2.2 Spaltung der Azidbrücken mit Pyridin

1,0 g (1 mMol) $[\text{N}_3\text{Co}(\text{salan})_2]_2$ werden in 50 ml py gerührt und ganz kurz zum Sieden erhitzt (bei längerem Erhitzen tritt Zersetzung ein); man läßt über Nacht stehen, wobei die Verbindung in dunkelbraunen Plättchen auskristallisiert; das Produkt wird abfiltriert, mit EtOH gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 0,63 g (55 %) $\text{N}_3\text{Co}(\text{salan})_2\text{py}$ ($\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{CoN}_6\text{O}_2$); Z ab 152 °C

Analyse [%]: C: 65,04; H: 4,40; N: 14,68; Molgewicht: 572,5 (ber.)
66,53 4,18 14,90 - (gef.)

2 anionische Mono-μ-azido-komplexe

4,1 g (10 mMol) $\text{N}_3(\text{Co})\text{py}$ bzw. die entsprechende Menge eines anderen Azido-kobalt-chelatkomplexes (wie $\text{N}_3(\text{Co})\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$ und $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$) werden in 100 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und unter Stickstoff mit 0,59 g (5 mMol) NO^+BF_4^- in 20 ml abs. CH_2Cl_2 versetzt; im IR-Spektrum erscheint eine neue Azidbande bei 2051 cm^{-1} , während die alte bei 2019 cm^{-1} langsam verschwindet; nach beendeter Umsetzung wird die Lösung in PÄ filtriert; der Niederschlag wird abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Die Komplexe lassen sich nur sehr schwer in reiner Form gewinnen.

Ausbeute: 2,5 g (48 %) $[\text{py}(\text{Co})-\text{N}_3-(\text{Co})\text{py}]^+\text{BF}_4^-\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$
 $(\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{BCl}_4\text{Co}_2\text{F}_4\text{N}_{13}\text{O}_8)$

Analyse % : C: 32,48; H: 4,10; N: 17,59; Molgewicht: 1035,3 (ber.)
 34,90 5,46 16,52 - (gef.)

3 Versuch zur Darstellung neutraler Mono- μ -azido-komplexe

0,32 g (1 mMol) $\text{CH}_3(\text{Co})\text{OH}_2^{(62)}$ (genau einwiegen!) werden zusammen mit 0,41 g (1 mMol) $\text{N}_3(\text{Co})\text{py}$ in 30 ml CHCl_3 bis zur vollständigen Auflösung der Verbindungen erwärmt; die Lösung wird in 300 ml PÄ eingerührt; der Niederschlag wird abgesaugt und im HV getrocknet; IR-spektroskopisch konnte lediglich ein Gemisch beider Verbindungen festgestellt werden; ebenso wie bei Umsetzungen mit anderen Azido-komplexen (wie $\text{N}_3(\text{Co})\text{PPh}_3$, $\text{N}_3\text{Co}(\text{salphen})\text{PPh}_3$) tritt keine Azidschwingung bei höheren Wellenzahlen auf.

Setzt man indessen 0,19 g (0,5 mMol) des Diazido-komplexes $(\text{N}_3)_2\text{Co} - [(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$ wie oben um, so erhält man ein Produkt, das offensichtlich eine Azidbrücke enthält, während die andere Azidgruppe nicht zweifach koordiniert wird.

Ausbeute: 0,23 g (32 %) $\text{N}_3\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}] - \text{N}_3 - (\text{Co})\text{CH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $(\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{Co}_2\text{N}_{14}\text{O}_8)$

Analyse [%]: C: 33,38; H: 5,19; N: 27,26; Molgewicht: 719,6 (ber.)
 34,03 6,06 26,09 - (gef.)

$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingung bei 2042, 2014 cm^{-1} (in KBr; in CHCl_3 wird die wohl sehr schwache Brücke gespalten: $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ bei 2017 cm^{-1})

III Isocyanato- und (Iso-) Thiocyanato-komplexe

1 Darstellung auf direktem Weg

Isocyanato- und (Iso-) Thiocyanato-kobalt-chelatkomplexe lassen sich auf direktem Weg wie die entsprechenden Azido-komplexe darstellen; die Reaktionsprodukte sind in Tab. 58 u. 59 aufgeführt.

2 Darstellung von Isocyanato-komplexen durch Umsetzung der Azido-komplexe mit CO

Die Produkte sind in Tab. 58 u. 59 zusammengestellt.

IV Cyano-komplexe

Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. 60 und 61 zusammengestellt.

V Versuch zur Darstellung von Fulminato-komplexen

0,2 g (8,1 mMol) metallisches Natrium wird in kleinen Stückchen in 50 ml abs. THF mit 5,0 g $\text{CH}_3\text{-NO}_2$ versetzt und gerührt, bis das Natrium verbraucht ist; 1,6 g (4 mMol) $\text{Cl(Co)py}^{(62)}$ (in 40 ml abs. THF gelöst) werden zugegeben; 7 d wird bei RT gerührt; der Niederschlag wird abfiltriert, mit THF u. PÄ gewaschen und im HV getrocknet; das Rohprodukt wird in CHCl_3 gelöst; die Lösung wird filtriert; mit PÄ wird gefällt; der Niederschlag wird abfiltriert, mit PÄ gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 1,0 g (58 %) $\text{NO}_2\text{-CH}_2\text{-(Co)py}$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{CoN}_6\text{O}_6$)
Das Produkt wurde anhand seines NMR-Spektrums identifiziert:
 $\text{T(CH}_3\text{)}_{\text{DH}} = 7,73 \text{ ppm}$, $\text{T(CH}_2\text{)} = 5,97 \text{ ppm}$ im Verhältnis 12:2.

Beim Kochen der Verbindung in Aceton mit P_2O_5 bzw. in CHCl_3 mit CaCl_2 konnte keine Veränderung beobachtet werden; eine Wasserabspaltung läßt sich auf diese Weise nicht erzwingen.

VI Tricyano-methanido-komplexe

Die durch Metathese gewonnen Verbindungen sind in Tab. 62 und 63 aufgeführt.

VII Alkynyl-komplexe

1 Phenyläthynyl-triphenyl-phosphin-cobaloxim (Phenylacetylido-)

1.1 Umsetzung des Chloro-komplexes mit der Grignard-Verbindung

2,5 g (4,3 mMol) $\text{Cl(Co)PPh}_3^{(62)}$ werden in 40 ml abs. THF suspendiert; eine ätherische Grignard-Lösung aus 0,61 g (25 mMol) metallischem Magnesium, 2,7 g (25 mMol) Äthylbromid und 2,5 g (25 mMol) Phenylacetylen in Äther

Verbindung	Summenformel	Molgewicht		Werte der C, H, N-Elementaranalysen [%]			
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
OCN(Co)PPh ₃	C ₂₇ H ₂₉ CoN ₅ O ₅ P	1) 593,2	601,0	54,64	52,95 ^a	4,94	11,80
		2)	-		52,68 ^a	4,79	11,21
OCN(Co)py	C ₁₄ H ₁₉ CoN ₅ O ₅	1) 410,3	-	40,95	41,32	4,66	20,48
		2)	-		41,06	5,33	18,47
OCN(Co)NH ₃	C ₉ H ₁₇ CoN ₅ O ₅	348,1	-	31,03	31,46	4,92	24,14
						5,21	23,05
(OCN) ₂ Co[(DO)(DOH)pn]	C ₁₃ H ₁₉ CoN ₆ O ₄	382,3	-	40,80	38,71	5,02	21,99
						5,41	19,28
NCS(Co)PPh ₃	C ₂₇ H ₂₉ CoN ₅ O ₄ PS	609,2	574,0	53,20	51,33 ^a	4,72	11,49
NCSCo(Salphen)PPh ₃	C ₃₉ H ₂₉ CoN ₃ O ₂ PS	693,7	-	67,52	68,57	4,21	6,06
						4,70	5,09
NCSCo(Salphen)CN-C ₆ H ₁₁	C ₂₈ H ₂₅ CoN ₄ O ₂ S	540,6	-	62,22	60,98	4,66	10,37
						5,61	9,80
(NCS) ₂ Co[(DO)(DOH)pn]	C ₁₃ H ₁₉ CoN ₆ O ₂ S	414,4	-	37,68	37,95	4,62	20,28
						4,96	20,16

a) verbrennt nicht rückstandsfrei (s. S. 101, a 3)

Tab. 59: Isocyanato- und (Iso-) Thiocyanato-kobalt-chelatkomplexe

Verbindung	Art der Darstellung	Aufarbeitung; Farbe u. Aussehen
$\text{AsPh}_4^+ [(\text{NC})_2(\text{Co})]^-$	aus der EtOH-Lösung von $\text{K}[(\text{NC})_2(\text{Co})]$ mit AsPh_4Cl ausgefällt	Nd. abgesaugt, mit EtOH u. PÄ gew., an der Luft getr.; gelbe Nadelchen
$\text{NEt}_4^+ [(\text{NC})_2(\text{Co})]^-$	ebenso mit NEt_4J	mit Et ₂ O gefällt, Nd. abgesaugt, mit Et ₂ O u. PÄ gew., an der Luft getr.; gelbes Pulver
$\text{NC}(\text{Co})\text{py}^a$	$\text{Cl}(\text{Co})\text{py}^{62}$ in EtOH mit 1 Äquivalent KCN 10 Min. gekocht	gekühlt, filtriert in viel Et ₂ O, Nd. abgesaugt, mit Et ₂ O gew., an der Luft getr.; hellbraun
$\text{NC}(\text{Co})\text{NH}_3$ (vergl. 238)	wie beim entspr. Azido-komplex	braun
$\text{NC}(\text{Co})\text{N}_2\text{H}_4$	wie beim entspr. Azido-komplex	mit EtOH, wenig H ₂ O (in diesem lösl.) gew., an der Luft getr.; orange
$(\text{NC})_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$ mit äquivalent Menge KCN in EtOH erwärmt	Nd. nach dem Abkühlen abgesaugt, in heißem EtOH/H ₂ O gelöst, nach dem Abkühlen mit Et ₂ O gefällt, abgesaugt, im HV getrocknet; gelbes Pulver
$\text{NCCo}(\text{pyC})_2 \cdot \text{EtOH}$	wie beim entspr. Azido-komplex	orange-gelbes Pulver
$\text{NC}(\text{Co})\text{CN}(\text{Co})\text{PPh}_3$	$\text{Cl}(\text{Co})\text{PPh}_3^{62}$ mit 1 Äquivalent KCN in EtOH 10 Min. gekocht	Nd. nach dem Abkühlen abgesaugt, mit wenig H ₂ O, EtOH u. PÄ gew.; im HV getr.; hellbraunes Pulver

a) (vergl. 55, 77) durch Metathese

Tab. 60: Cyano-kobalt-chelatkomplexe

Verbindung	Summenformel	Molgewicht ber.	gef.	Werte der C,H,N-Elementaranalyse [%]			
				ber. C	gef. C	ber. H	gef. N
$\text{AsPh}_4^+ [(\text{NC})_2(\text{Co})]^-$	$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{AsCoN}_6\text{O}_4$	723,9	-	56,41	58,00	4,73	11,61
$\text{NEt}_4^+ [(\text{NC})_2(\text{Co})]^-$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{CoN}_7\text{O}_4$	471,5	-	45,96	43,33	7,27	20,80
$\text{NC}(\text{Co})\text{py}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{CoN}_6\text{O}_4$	394,1	-	42,65	42,02	4,86	21,31
$\text{NC}(\text{Co})\text{NH}_3$	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{CoN}_6\text{O}_4$	332,1	-	32,52	30,50	5,16	25,31
$\text{NC}(\text{Co})\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CoN}_7\text{O}_4$	346,1	-	31,11	31,39	5,23	28,25
$(\text{NC})_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CoN}_6\text{O}_6$	422,3	-	36,97	36,78	6,44	19,80
$\text{NCCo}(\text{pyC})_2 \cdot \text{EtOH}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{CoN}_5\text{O}_3$	361,3	-	46,55	45,77	4,46	19,39
$\text{NC}(\text{Co})\text{CN}(\text{Co})\text{PPh}_3$	$\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{Co}_2\text{N}_{10}\text{O}_8\text{P}$	892,6	-	48,44	48,30	4,86	15,69

Tab. 61: Cyano-kobalt-chelatkomplexe

Verbindung	Summenformel	Molgewicht ber.	gef.	Werte der C,H,N-Elementaranalysen [%]			
				ber. C	gef. C	ber. H	gef. N
$(\text{NC})_3\text{Co}(\text{Co})\text{PPh}_3$	$\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{CoN}_7\text{O}_4\text{P}$	641,5	-	56,17	57,05	4,56	15,28
$(\text{NC})_3\text{CoCo}(\text{py}) \cdot \text{CHCl}_3$	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{CoN}_8\text{O}_4$	577,7	-	37,42	38,49	3,49	19,40
$(\text{NC})_3\text{CoCo}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]\text{Cl}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClCoN}_7\text{O}_2$	423,8	413,5	42,52	43,58	4,52	23,14
$[(\text{NC})_3\text{Co}]_2\text{Co}[(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{CoN}_{10}\text{O}_2$	478,4	485,5	47,71	46,30	4,00	29,28
$(\text{NC})_3\text{CoCo}(\text{Salphen})\text{PPh}_3$	$\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{CoN}_5\text{O}_2\text{P}$	725,6	-	69,52	67,42	4,03	9,65

Tab. 62: Tricyano-methanido-kobalt-chelatkomplexe

Verbindung	Art der Darstellung	Aufarbeitung; Farbe u. Aussehen
$(NC)_3CoPPh_3$	1) $Cl(Co)PPh_3^{62}$ in THF 10 d mit 1 Äquivalent $K(CN)_3$ rühren	keine Umsetzung
	2) $Cl(Co)PPh_3^{62}$ in THF 2 d mit 1 Äquivalent $AgC(CN)_3$ rühren	Nd. abgesaugt, mit H_2O , MeOH u. PÄ gew., an der Luft getr.; braun
$(NC)_3Co(Co)py$	1) $Cl(Co)py^{62}$ in THF 30 d mit 1 Äquivalent $K(CN)_3$ rühren	keine Umsetzung
	2) $Cl(Co)py^{62}$ in THF 30 d mit 1 Äquivalent $AgC(CN)_3$ rühren	Nd. abgesaugt, mit H_2O , MeOH u. PÄ gew., an der Luft getr.; hellbraun
$(NC)_3CoCo[(DO)(DOH)pn]Cl$	$Cl_2Co[(DO)(DOH)pn]$ in EtOH mit 1,5 Äquivalenten $K(CN)_3$ 10 Min. erhitzen	heiß filtriert, mit PÄ gefällt, Nd. abgesaugt, in $CHCl_3$ gelöst, filtriert in viel Et_2O , Nd. abgesaugt, an der Luft getr.; altrosa
$[(NC)_3C]_2Co[(DO)(DOH)pn]$	$Cl_2Co[(DO)(DOH)pn]$ in EtOH mit 1,5 Äquivalenten $AgC(CN)_3$ 20 Min. erhitzen	nach dem Abkühlen Nd. abgesaugt, mit EtOH gew., in $CHCl_3$ aufnehmen (erwärmen), heiß filtriert, mit PÄ gefällt; dunkelrot
$(NC)_3CoCo(Salphen)PPh_3$	$ClCo(Salphen)PPh_3$ in THF 7 d mit 1 Äquivalent $K(CN)_3$ rühren (heterogen)	Nd. abgesaugt, mit H_2O , wenig MeOH gew., in $CHCl_3$ gelöst, in Viel PÄ filtriert, Nd. abgesaugt, mit PÄ gew., im HV getr.; kakaobraunes Pulver

Tab. 63: Tricyano-methanido-kobalt-chelatkomplexe

Verbindung	Zusammenformel	Molgewicht	Werte der C, H, N-Elementaranalysen [%]
		ber.	gef. ber. C gef. ber. H gef. ber. N gef.
$Ph-C\equiv C-(Co)PPh_3$	$C_{34}H_{34}CoH_4O_4P$	652,6	640,0 62,57 60,32 5,26 5,31 -
$Cl-CH_2-C\equiv C-CH_2-(Co)py$	$C_{17}H_{23}ClCoN_5O_4$	455,8	508,0 44,80 44,02 5,09 5,23 15,37 16,02
$EtO_2C-C\equiv C-(Co)OH_2$	$C_{13}H_{21}CoN_4O_7$	404,3	- 38,62 39,17 5,24 5,07 13,86 13,94
$EtO_2C-C\equiv C-(Co)PPh_3 \cdot CH_2Cl_2$	$C_{32}H_{36}Cl_2CoN_4O_6P$	632,4	- 52,40 53,31 5,37 4,85 7,64 8,88
$EtO_2C-C\equiv C-(Co)py \cdot H_2O$	$C_{18}H_{22}CoN_5O_7$	483,5	- 44,73 43,25 5,42 4,68 14,49 15,09

wird unter Rühren zugetropft: das Gemisch färbt sich sofort dunkelbraun; 1 h wird auf 40 °C erwärmt; die Lösung wird filtriert und in schwach HCl-saures Eiswasser gegossen: das abgeschiedene Öl wird mit CH_2Cl_2 extrahiert; der Extrakt wird mit H_2O neutral gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und eingengt; bei Zugabe von EtOH fallen gelbe Kristalle aus, die abfiltriert, aus CH_2Cl_2 umkristallisiert und im HV getrocknet werden (vergl. Tab. 64).

Ausbeute: 1,1 g (39 %)

1.2 Umsetzung des Chloro-komplexes mit Natrium-phenylacetylen

0,9 g (7,5 mMol) $\text{NaC}\equiv\text{C-Ph}$ [2,3 g - 100 mMol - metallisches Natrium wird in kleinen Stücken zu 1,12 g $\text{HC}\equiv\text{C-Ph}$ in 50 ml abs. THF unter N_2 gegeben; nach Verbrauch des Natriums wird das Lsgm. im Vakuum abgezogen, wobei ein graues Pulver übrig bleibt, das an der Luft verglimmt] werden mit 4,5 g (7,5 mMol) $\text{Cl}(\text{Co})\text{PPh}_3^{62)}$ in 100 ml abs. Aceton 1 d unter Rückfluß gekocht; der Niederschlag wird abgesaugt, mit EtOH u. PÄ gewaschen und im HV getrocknet (vergl. Tab. 64).

Ausbeute: 3,1 g (63 %)

2 Umsetzung mit 1,4-Dichlorbutin-2

10 mMol $\text{H}(\text{Co})\text{PPh}_3^{62)}$ bzw. $\text{H}(\text{Co})\text{py}^{62)}$ werden mit 0,61 g (5 mMol) Dichlorbutin versetzt; man rührt über Nacht, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit EtOH u. PA und trocknet ihn im HV; mit $\text{B} = \text{PPh}_3$ entsteht laut Analyse und NMR-Spektrum teilweise der dimere Komplex, mit $\text{B} = \text{py}$ nur der monomere Komplex (vergl. Tab. 64).

3 Umsetzung mit dem Silbersalz des Propiolsäure-äthylesters

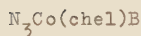
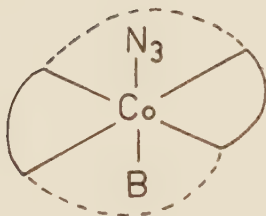
1,03 g (5 mMol) $\text{AgC}\equiv\text{C-CO}_2\text{Et}$ [dieses wird aus 3,38 g - 20 mMol - AgNO_3 in 80 ml 2n NH_3 , das zu 2,36 g - 20 mMol - Propiolsäure-äthylester in 300 ml MeOH unter Rühren zugetropft wird, erhalten; das Gemisch wird unter Lichtausschluß 1 h bei RT gerührt; der Niederschlag wird abfiltriert, mit MeOH u. PÄ gewaschen und im HV getrocknet; Ausbeute: 3,6 g - 88 %; ab 63 °C Z - vergl. ²⁵⁴⁾] in 100 ml abs. Aceton werden mit 2,9 g $\text{Cl}(\text{Co})\text{PPh}_3^{62)}$ in 130 ml abs. Aceton 2 h zum Sieden erhitzt; das Gemisch

wird über Nacht gerührt; der Niederschlag wird abfiltriert; das Filtrat wird bis zur Trockene eingengt; der Rückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst; der unlösliche Anteil wird abfiltriert; aus dem Filtrat wird mit FÄ das Rohprodukt ausgefällt, das abfiltriert, wiederum in CH_2Cl_2 gelöst und unter Zugabe von Et_2O bei -30°C zur Kristallisation gebracht wird; das Produkt wird abfiltriert und im HV getrocknet (vergl. Tab. 64). Ausbeute: 1,06 g (52 %) an $\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{Co})\text{OH}_2$.

Setzt man von Anfang an 100 mg PPh_3 zu, so erhält man nach dem Rühren über Nacht und dem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 (s.o.) den Komplex $\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{Co})\text{PPh}_3\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in 34 % Ausbeute (vergl. Tab. 64).

Setzt man statt dessen den Komplex $\text{Cl}(\text{Co})\text{py}$ ein und arbeitet in nicht getrockneten Lösungsmitteln, so fällt die Verbindung $\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{Co})\text{py}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in 61 % Ausbeute an (vergl. Tab. 64).

E Zusammenfassung



Stabile Azido-kobalt-chelatkomplexe $\text{N}_3\text{Co}(\text{chel})\text{B}$ lassen sich nach mehreren Methoden darstellen:

- 1) Auf direktem Weg aus Kobalt-salzen, dem Chelatliganden, Alkali-azid und der zu koordinierenden Base; der Chelatligand läßt sich in einigen Fällen durch eine "Template"-Reaktion am Metall bilden.
- 2) Aus dem Chloro-komplex durch Metathese mit Alkali-azid.
- 3) Durch eine durch Kobalt-(II) katalysierte Basenaustauschreaktion, bei der die eintretende Base stärkere Donor-Akzeptor-Eigenschaften als die austretende besitzt.
- 4) Durch Verdrängung des Chelatliganden durch einen anderen mit wesentlich größerer Komplexbildungskonstanten.

An diesen Komplexen wurde der cis- und trans-Effekt untersucht:

- 1) Der cis-Effekt der Base auf den Chelatliganden wurde NMR-spektroskopisch bestimmt: Entgegen den Erwartungen nimmt die Abschirmung der Protonen des Diacetyldioxim-liganden mit wachsender Donorstärke der Base ab; verantwortlich hierfür ist eine Änderung der Ladungsverteilung entsprechend $\text{B}-\overset{\delta+}{\text{Co}}-\overset{\delta-}{\text{N}_3}$.
- 2) Im IR-Spektrum steigt die Lage der antisymmetrischen Azidfrequenz mit zunehmender Donorstärke der Base zu höheren Wellenzahlen; vom Chelatliganden wird sie nur geringfügig beeinflusst.
- 3) Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung mit Alkinen zu komplex-

gebundenen Triazolaten ist stark abhängig von:

a) der Base B: Die RG nimmt ab in der Reihe $\text{PPh}_3 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 \gg$

$\text{P}(\text{OEt})_3 > \text{P}(\text{OPh})_3 \approx \text{AsPh}_3 \approx \text{SbPh}_3 \approx \text{py} \approx \text{NH}(\text{CH}_2)_5$.

b) dem Chelatliganden chel: Die RG nimmt zu in der Reihe $(\text{DH})_2 < (\text{NH})_2 < \text{Salphen} \approx \text{Salen} \ll \text{BAE}$, entsprechend zunehmender Komplexstabilität und wachsender Donorstärke des Chelatliganden.

c) dem Alkin: Die RG nimmt mit wachsender Elektronendichte in der Dreifachbindung ab.

Triazolato-komplexe aus der Umsetzung mit Acetylen-dicarbonsäure-ester enthalten N(2)-gebundenen Triazolliganden.

Isolierbare Komplexe erhält man mit Acetylen-dicarbonsäure-ester und Propiolsäure-ester; IR-spektroskopisch läßt sich eine Cycloaddition mit Propargyl-alkohol, 1-Brom-propin-2, 1,4-Dichlor-butin-2, dem Imin $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-NEt}_2$ und Phenyl-acetylen nachweisen.

Mit den C-H-aciden Verbindungen Propinal und -diacetat erfolgt Substitution des Azid durch Acetylid zu Alkinyll-kobalt-verbindungen.

Koordiniertes Triazol läßt sich mit Acetylchlorid oder Halogen-wasserstoff-säure vom Metall abspalten.

Elektronenarme Olefine wie Maleinsäure-anhydrid, Maleinsäure-ester, Fumarsäure-ester und Acryl-ester reagieren mit Azido-kobalt-chelatkomplexen; mit Maleinsäure-ester konnte eine definierte Verbindung mit koordiniertem Triazolinring erhalten werden.

Die Azido-komplexe reagieren (in Abhängigkeit vom Chelatliganden) mit elektronenarmen Nitrilen wie NC-CF_3 , $\text{NC-CO}_2\text{Et}$, $\text{NC-CH}_2\text{-CN}$ und NC-CH=CH_2 unter Bildung von N-koordinierten Tetrazolen.

Isonitrile liefern Co-C-gebundene Tetrazole, wobei elektronenreiche Isocyanide rascher reagieren. Im ersten Reaktionsschritt erfolgt stets

Substitution der Base durch Isonitril; dadurch wird offenbar die Azidgruppe aktiviert. In Konkurrenz zur Addition an das Azid cyclisiert das Hydroxy-äthyl-isocyanid in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zum koordinierten cyclischen Carben.

Der Chelatligand Hsalan erzwingt aus sterischen Gründen eine cis-Konfiguration und ergibt den durch zwei Azidgruppen verbrückten Komplex $[\text{N}_3\text{Co}(\text{sala})_2]_2$.

Die Umsetzung des Nitrosylkations mit Azido-kobalt-chelatkomplexen führt zu anionischen Verbindungen $[\text{B}(\text{chel})\text{CoN}_3\text{Co}(\text{chel})\text{B}]\text{BF}_4$ mit einer Azidbrücke.

Ferner wird eine Reihe von entsprechenden Pseudohalogeno-kobalt-chelatverbindungen $\text{XCo}(\text{chel})\text{B}$ mit $\text{X} = \text{NCO}, \text{NCS}, \text{C}(\text{CN})_3, \text{CN}$ und $\text{C}\equiv\text{C-R}$ beschrieben.

D Literaturverzeichnis *)

- 1 G.T.Morgan, H.D.K.Drew, J.Chem.Soc. 117, 1456 (1920)
- 2 L.G.Sillen, A.E.Martell, Stability constants of metal-ion complexes, Chem.Soc., Spec.Publ. No.17 und 25, London, 1964 und 1971
- 3 L.E.Orgel, "An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand Field Theory", Wiley, New York, 1960
- 4 A.E.Dennard, R.J.P.Williams, in R.L.Carlin (Ed.), "Transition Metal Chemistry", Vol. II, Dekker, New York, 1966, S.115
- 5 D.A.Clark, R.Grigg, A.W.Johnson, Chem.Comm. 1966, 208 (Ätioporphyrin-komplexe)
- 6 D.A.Clark, D.C.Dolphin, A.W.Johnson, H.A.Pinnock, J.Chem.Soc. C 1968, 881 (Ätioporphyrin-komplexe)
- 7 P.Day, H.A.O.Hill, M.G.Price, J.Chem.Soc. A 1968, 90 (Tetrasulfato- und Phthalocyanin-komplexe)
- 8 G.N.Schrauzer, Accounts Chem.Res. 1, 97 (1968), et loc. cit. (Diacetyldioxim-komplexe)
- 9 G.Costa, G.Mestroni, L.Stefani, J.Organomet.Chem. 2, 493 (1967) (Salen-komplexe)
- 10 G.Costa, G.Mestroni, G.Pellizer, J.Organomet.Chem. 11, 333 (1968) (Salen-komplexe)
- 11 A.Bigotto, G.Costa, G.Mestroni, G.Pellizer, A.Puxeddu, E.Reisenhofer, L.Stefani, G.Tauzher, Inorg.Chim.Acta Rev. 4, 41 (1970) (Salphen- und Diaphen-komplexe)
- 12 G.Costa, G.Mestroni, L.Stefani, G.Tauzher, J.Organomet.Chem. 6, 181 (1966) (BAE-komplexe)
- 13 G.Costa, G.Mestroni, L.Stefani, G.Tauzher, J.Organomet.Chem. 11, 325 (1968) (BAE-Komplexe)
- 14 G.Costa, G.Mestroni, Tetrahedron Lett. 1967, 4005 ($[(DO)(DOH)pn]^-$ -komplexe)
- 15 G.Costa, G.Mestroni, E.L.Savognani, Inorg.Chim.Acta 3, 323 (1969) ($[(DO)(DOH)pn]$ -komplexe)

*) Die in Frage kommende Literatur ist bis Ende 1974 erfaßt.

- 16 G.N.Schrauzer, J.W.Sibert, R.J.Windgassen, J.Am.Chem.Soc. 90, 6687 (1968) ([$(DO)(DOH)pn$]-komplexe)
- 17 E.Ochiai, D.H.Busch, Chem.Comm. 1968, 905 (CR-komplexe; CR = Schiff-Base aus 2,6-Diacetyl-pyridin und Amino-di-propyl-amin)
- 18 E.Ochiai, L.M.Long, C.R.Sperati, D.H.Busch, J.Am.Chem.Soc. 91, 3201 (1969) (CR-komplexe)
- 19 P.G.Lenherth, D.Crowfoot-Hodgkin, Nature (London) 192, 937 (1961)
- 20 L.H.Vogt, H.M.Faigenbaum, S.E.Wiberley, Chem.Rev. 63, 269 (1963)
- 21 Petri, Roczn.Chem. 45, 529 (1971) (O_2 -Addukte von Polyamin-komplexen)
- 22 E.W.Abel, J.M.Pratt, R.Whelan, Chem.Comm. 1971, 449 (O_2 -Addukte von Tetrasulfo-phthalocyanin-komplexen)
- 23 G.Henrici-Olivé, S.Olivé, J.Organomet.Chem. 52, C 49 (1973) (vergl. 22)
- 24 R.H.Bailes, M.Calvin, J.Am.Chem.Soc. 69, 1886 (1947) (O_2 -Addukte von Salen-komplexen)
- 25 A.Earnshaw, P.C.Hewlett, L.F.Lankworthy, J.Chem.Soc. 1965, 4718; J.Inorg.Nucl.Chem. 33, 3574 (1971) (vergl. 24)
- 26 M.Calligaris, G.Nardin, L.Randaccio, G.Tauzher, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 2, 419 (1973) (vergl. 24)
- 27 C.Floriani, F.Calderazzo, J.Chem.Soc. A 1969 946; A.L.Crumbles, F.Basolo, J.Am.Chem.Soc. 92, 55 (1970) (vergl. 24)
- 28 G.Amiconi, M.Brunori, E.Antonioni, G.Tauzher, G.Costa, Nature 228, 549 (1970) (vergl. 24)
- 29 BASF, Ludwigshafen
- 30 F.Basolo, persönliche Mitteilung
- 31 L.Birkenbach, K.Kellermann, Ber.dtsch.chem.Ges. 58, 786, 2377 (1925)
- 32 P.Senise, J.Am.Chem.Soc. 81, 4196 (1959)
- 33 F.Kröhnke, B.Sander, Z.anorg.allg.Chem. 334, 66 (1964)
- 34 W.Beck, et al., Chem.Ber. 95, 3048 (1962)

- 35 W.Beck, K.Feldl, E.Schuirer, Angew.Chem. 77, 458 (1965); 78, 267 (1966); Z.Naturforsch. 21 b, 811 (1966)
- 36 M.Bauder, Dissertation Technische Hochschule München, 1968; P.Pöllmann, Dissertation Technische Hochschule München, 1968
- 37 A.Cirulis, M.Straumanis, J.prakt.Chem. 162, 307 (1943)
- 38 M.Linhardt, et al., Z.anorg.allg.Chem. 262, 328 (1950); 271, 131 (1953)
- 39 K.Madeja, W.Wilke, S.Schmidt, Z.anorg.allg.Chem. 346, 306 (1966)
- 40 W.Strecker, E.Schwinn, J.prakt.Chem. 152, 205 (1939)
- 41 L.J.Boucher, N.G.Paez, D.R.Herrington, Inorg.Chem. 10, 1680 (1971) (Acetylaceton-Komplexe)
- 42 L.J.Boucher, D.R.Herrington, Inorg.Chem. 11, 1772 (1972) (vergl. 41)
- 43 B.R.Stults, V.W.Day, E.L.Tasset, R.S.Marianelli, Inorg. Nucl. Chem.Lett. 2, 1259 (1973) (vergl. 41)
- 44 R.K.Murmann, J.Am.Chem.Soc. 79, 521 (1957) (Komplexe mit $(AO)_2H$ als Chelatliganden)
- 45 R.K.Murmann, E.O.Schlemper, Inorg.Chem. 12, 2631 (1973) (Komplexe mit $(pnAO-H)$ als Chelatliganden)
- 46 M.A.Torréns, D.K.Straub, L.M.Epstein, J.Am.Chem.Soc. 94, 4162 (1972) (Tetraphenyl-porphyrin-komplexe)
- 47 K.Kuroda, K.Watanabe, Bull.Chem.Soc.Jap. 44, 2550 (1971) (Komplexe mit EDDA als Chelatliganden)
- 48 W.C.Trogler, R.Ch.Stewart, L.A.Epps, L.G.Marzilli, Inorg.Chem. 13, 1564 (1974)
- 49 W.Beck, W.Becker, K.F.Chew, W.Derbyshire, N.Logan, D.M.Revitt, D.B.Sowerby, J.Chem.Soc.Dalton 1972, 245
- 50 U.Müller, Struct.Bonding 14, 141 (1972)
- 51 I.E.Knaggs, Proc.Roy.Soc. A 150, 576 (1935)
- 52 N.Müller, Z.anorg.allg.Chem. 382, 110 (1971)
- 53 P.J.Staples, M.L.Tobe, J.Chem.Soc. 1960, 4812
- 54 W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, E.Schuirer, K.Feldl, Chem. Ber. 100, 2335 (1967)

- 55 D.F.Gutterman, H.B.Gray, J.Am.Chem.Soc. 93, 3364 (1971)
- 56 H.-H.Schmidtke, D.Garthoff, J.Am.Chem.Soc. 89, 1317 (1967);
Z.Naturforsch. 249, 126 (1969)
- 57 L.Tschugaeff, Chem.Ber. 39, 2692 (1906); 40, 3498 (1907)
- 58 G.N.Schrauzer, J.Kohnle, Chem.Ber. 97, 3056 (1964);
G.N.Schrauzer, R.J.Windgassen, J.Kohnle, ibido 98, 3324 (1965)
G.N.Schrauzer, R.J.Windgassen, ibido 99, 602 (1966)
- 59 G.N.Schrauzer, L.P.Lee, J.W.Sibert, J.Am.Chem.Soc. 92, 2997
(1970)
- 60 W.Beck, unveröffentlichte Ergebnisse
- 61 H.Böhme, Diplomarbeit Universität München, 1971
- 62 G.N.Schrauzer, Inorg.Syn. XI, 61 (1968)
- 63 L.G.Marzilli, J.G.Salerno, L.A.Epps, Inorg.Chem. 11, 2050
(1972)
- 64 A.V.Ablov, G.P.Syrtsova, Russ.J.Inorg.Chem. 10, 1079 (1965);
et loc. cit.
- 65 Z.Finta, Cs.Várhelyi, J.Inorg.Nucl.Chem. 36, 2199 (1974)
- 66 F.Monacelli, G.Mttogno, D.Gattegno, M.Matese, Inorg.Chem. 9,
686 (1970)
- 67 M.Green, J.Smith, P.A.Tasker, Inorg.Chim.Acta 5, 17 (1971)
(et loc.cit. 1-11, Arbeiten von D.H.Busch, N.F.Curtis, J.P.
Collman)
- 68 E.Uhlig, M.Friedrich, Z.anorg.allg.Chem. 343, 299 (1966)
- 69 G.N.Schrauzer, R.J.Windgassen, J.Am.Chem.Soc. 88, 3738 (1966)
- 70 R.J.Cozens, K.S.Murray, B.O.West, J.Organomet.Chem. 38, 391
(1972)
- 71 E.S.Gould, "Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie",
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 2.Auflage, 1964, S.324
- 72 B.R.Stults, V.W.Day, E.L.Tasset, R.S.Marianelli, Inorg.Nucl.
Chem.Lett. 9, 1259 (1973)
- 73 D.R.Herrington, L.J.Boucher, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 7, 1091 (1971)
- 74 S.Brückner, L.Randaccio, J.Chem.Soc.Dalton 1974, 135 (1974)

- 75 A.V.Ablov, V.G.Semina, Russ.J.Inorg.Chem. 10, 1083 (1965)
- 76 R.Blin, D.Hadzi, J.Chem.Soc. 1958, 4536
- 77 N.Yamazaki, Y.Hohokabe, Bull.Chem.Soc.Jap. 44, 63 (1971)
- 78 M.L.Huggins, Angew.Chem. 83, 163 (1971)
- 79 M.Calligaris, R.Nardin, J.Chem.Soc. A 1971, 2720
- 80 M.Calligaris, G.Manzini, G.Nardin, L.Randaccio, J.Chem.Soc. Dalton 1972, 543
- 81 N.A.Bailey, B.M.Higson, E.D.McKenzie, J.Chem.Soc.Dalton 1972, 503
- 82 Th.J.Kistenmacher, L.G.Marzilli, P.A.Marzilli, Inorg.Chem. 13, 2089 (1974)
- 83 A.Chakravorty, Coord.Chem.Rev. 13, 1 (1974)
- 84 A.Pidcock, R.E.Richards, L.M.Venanzi, Proc.Chem.Soc. 1962, 184
- 85 D.M.Adams, J.Chatt, J.Gerrat, A.D.Westland, J.Chem.Soc. 1964, 734
- 86 G.W.Parshall, J.Am.Chem.Soc. 86, 5367 (1964)
- 87 R.V.Lindsay,Jr., G.W.Parshall, U.G.Stolberg, J.Am.Chem.Soc. 87, 658 (1965)
- 88 J.Powell, B.L.Shaw, J.Chem.Soc. 1965, 3879
- 89 W.Beck, R.E.Nitzschmann, Z.Naturforsch. 17 b, 577 (1962)
- 90 W.Beck, A.Melnikoff, R.Stahl, Angew.Chem. 77, 719 (1965); Chem.Ber. 99, 3721 (1966)
- 91 G.N.Schrauzer, R.J.Windgassen, J.Am.Chem.Soc. 89, 1999 (1967)
- 92 G.Costa, A.Puxeddu, L.Nardin-Stefani, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 6, 191 (1970)
- 93 G.deAlti, V.Galasso, A.Bigotto, G.Costa, Inorg.Chim.Acta 3, 523 (1969)
- 94 H.Kuhn, Fortschr.Chem.Org.Naturstoffe 17, 404 (1959); Proc. Roy.Soc. A 288, 348 (1965)
- 95 P.Day, Theor.Chim.Acta 7, 328 (1967); Coord.Chem.Rev. 2, 109 (1967)
- 96 G.N.Schrauzer, Naturwissenschaften 53, 439 (1966)

- 97 P.O'D.Offenhardt, B.H.Offenhardt, M.M.Fung, J.Am.Chem.Soc. 92, 2906 (1970)
- 98 L.L.Ingraham, J.P.Fox, Ann.N.Y.Acad.Sci. 153, 728 (1969)
- 99 H.Johansen, L.L.Ingraham, J.Theor.Biol. 23, 191 (1969)
- 100 H.P.Fritz, L.W.G.Vité, Z.anorg.allg.Chem. 392, 271 (1972)
- 101 G.N.Schrauzer, Ann.N.Y.Acad.Sci. 158, 26 (1969)
- 102 G.N.Schrauzer, E.Deutsch, J.Am.Chem.Soc. 91, 3341 (1969)
- 103 A.A.Vlcek, Elektrochim.Acta 13, 1663 (1968)
- 104 H.A.O.Hill, B.E.Mann, J.M.Pratt, R.J.P.Williams, J.Chem. Soc. A 1968, 564
- 105 H.A.O.Hill, K.G.Morallee, J.Chem.Soc. A 1969
- 106 H.A.O.Hill, K.G.Morallee, G.Pellizer, J.Chem.Soc. A 1969, 2096
- 107 J.Halpern, D.N.Hague, Inorg.Chem. 6, 2059 (1967)
- 108 Th.L.Brown, L.M.Ludwick, R.S.Stewart, J.Am.Chem.Soc. 94, 384 (1972)
- 109 H.A.O.Hill, K.G.Morallee, F.Cernivez, G.Pellizer, J.Am.Chem. Soc. 94, 277 (1972)
- 110 R.W.Taft, J.W.Rakeship, Jr., J.Am.Chem.Soc. 87, 4378 (1965)
- 111 G.deAlti, V.Galasso, A.Bigotto, Inorg.Chim.Acta 6, 153 (1972)
- 112 G.L.Eichhorn, "Inorganic Biochemistry", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-London-New York, 1973
- 113 G.Stedman, J.Chem.Soc. 1960, 1702
- 114 A.Haim, H.Taube, Inorg.Chem. 2, 1199 (1963)
- 115 W.Beck, P.Kreutzer, K.v.Werner, Chem.Ber. 104, 528 (1971)
- 116 W.P.Fehlhammer, W.Beck, P.Pöllmann, Chem.Ber. 102, 3093 (1969)
- 117 W.Beck, "Progress in Coordination Chemistry", M.Cais (Ed.), American Elsevier, New York, 1969
- 118 P.G.Douglas, R.D.Feltham, H.G.Metzger, J.Am.Chem.Soc. 93, 84 (1971)
- 119 L.A.P.Kane-Maguire, F.Basolo, R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc. 91, 4609 (1969)

- 120 Z.Dori, R.F.Ziolo, Chem.Rev. 73, 247 (1973)
- 121 W.Beck, M.Bauder, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, H.Schächl, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 4, 143 (1968)
- 122 Z.Dori, unveröffentlichte Ergebnisse
- 123 L.A.P.Kane-Maguire, P.S.Sheridon, F.Basolo, R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc. 92, 5685 (1970)
- 124 F.Monacelli, G.Mattogno, D.Gattegno, M.Matese, Inorg.Chem. 9, 686 (1970)
- 125 B.C.Lome, J.W.McDonald, F.Basolo, R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc. 94, 3786 (1972)
- 126 M.Linhard, H.Flygare, Z.anorg.allg.Chem. 262, 328 (1950)
- 127 J.F.Endicott, M.Z.Hoffman, L.S.Beres, J.Phys.Chem. 74, 1021 (1970)
- 128 A.Vogler, J.Am.Chem.Soc. 93, 5912 (1971)
- 129 R.F.Ziolo, Z.Dori, J.Am.Chem.Soc. 90, 6560 (1968)
- 130 W.Beck, W.P.Fehlhammer, H.Bock, M.Bauder, Chem.Ber. 102, 3637 (1969)
- 131 R.F.Ziolo, J.A.Thich, Z.Dori, Inorg.Chem. 11, 626 (1972)
- 132 W.Beck, W.P.Fehlhammer, Angew.Chem. 79, 146 (1967)
- 133 R.Huisgen, Angew.Chem. 75, 604, 742 (1963); Proc.Chem.Soc. 1961, 357; Naturwiss.Rundschau 14, 43 (1961)
- 134 G.L'abbé, Chem.Rev. 69, 345 (1969)
- 135 E.Lieber, R.L.Minnis, C.N.R.Rao, Chem.Rev. 65, 377 (1965)
- 136 R.Huisgen, R.Grashey, J.Sauer, "The Chemistry of Alkenes", S.Patai (Ed.), Kap. 11, S. 739, Interscience Publishers, 1964
- 137 "The Chemistry of the Azido Group", S.Patai (Ed.), S. 126-133, 377-379, 543, Interscience Publishers, 1971
- 138 K.Burger, Dissertation Universität München, 1972
- 139 W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, H.Schächl, Chem.Ber. 102, 1976 (1969)
- 140 W.Beck, M.Bauder, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, H.Schächl, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 4, 143 (1968)

- 141 A.Michael, J.prakt.Chem. 48, 94 (1893)
- 142 R.Huisgen, R.Knorr, L.Möbius, G.Szeimies, Chem.Ber. 98,
4014 (1964)
- 143 R.Huisgen, G.Szeimies, L.Möbius, Chem.Ber. 100, 2494 (1967)
- 144 R.Huisgen, R.Knorr, Naturwissenschaften, 48, 716 (1962)
- 145 L.Birkhofer, P.Wegner, Chem.Ber. 99, 2512 (1966)
- 146 J.S.Thayer, Organometal.Chem.Rev. 1, 157 (1966)
- 147 T.Itano, N.Mikara, K.Sisido, T.Isida, J.Organomet.Chem. 44,
117 (1972)
- 148 H.Gorth, M.C.Henry, J.Organomet.Chem. 2, 117 (1963)
- 149 O.Dimroth, G.Fester, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 2219 (1910)
- 150 E.Oliveri-Mandala, A.Coppola, Gazz.chim.ital. 40, II, 436
(1910); Chem.Abstr. 4, 2455 (1910)
- 151 I.W.Hartzel, F.R.Benson, J.Am.Chem.Soc. 76, 667 (1954)
- 152 R.Hüttel, Ber. 74, 1680 (1941)
- 153 J.C.Sheehan, C.A.Robinson, J.Am.Chem.Soc. 73, 1208 (1951)
- 154 P.Kreutzer, Ch.Weis, H.Böhme, T.Kemmerich, W.Beck, C.Spencer,
R.Mason, Z.Naturforsch. 27 b, 745 (1972)
- 155 J.Erbe, unveröffentlichte Ergebnisse
- 156 A.Rosan, M.Rosenblum, J.Organomet.Chem. 80, 103 (1974)
- 157 S.Yamada, et al., Chem.Abstr. 51, 14 697 e (1957)
- 158 V.G.Ostroverkhov, E.A.Shilov, Chem.Abstr. 52, 7 828 (1958)
- 159 "Framework Molecular Modell", Prentice-Hall, Inc., Engle-
wood Cliffs, N.J., USA
- 160 W.Schwab, persönliche Mitteilung
- 161 R.Huisgen, "Ausführung kinetischer Versuche", in Houben-Weyl,
"Methoden der organischen Chemie", Bd. III/1, 1955, S. 103ff.
- 162 A.A.Frost, R.G.Pearson, "Kinetics and Mechanism", Wiley & Sons,
New York, 1953
- 163 K.Schorpp, Dissertation Universität München, 1972

- 164 F.A.Cotton, G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, J.Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 3.Aufl., S. 720
- 165 A.D.Walsh, Disc.Faraday Soc. 2, 18 (1947)
- 166 Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland/Ohio, 52.Aufl., 1971-72, E 51-53
- 167 H.Bock, Dissertation Universität München, 1970
- 168 A.Eckel, R.Huisgen, R.Sustmann, G.Wallbillich, D.Grashey, E.Spindler, Chem.Ber. 100, 2192 (1967)
- 169 G.L.Blackmer, Th.M.Vickrey, J.N.Marx, J.Organomet.Chem. 72, 261 (1974)
- 170 G.N.Schrauzer, R.J.Windgassen, Nature 214, 492 (1967)
- 171 V.E.Magnuson, J.H.Weber, J.Organomet.Chem. 74, 135 (1974)
- 172 U.Nagel, persönliche Mitteilung
- 173 R.Huisgen, L.Möbius, G.Szeimies, Chem.Ber. 98, 1138 (1965)
- 174 R.Fusco, G.Bianchetti, D.Pocar, R.Ugo, Chem.Ber. 96, 802 (1963)
- 175 R.Huisgen, L.Möbius, G.Müller, H.Stangl, G.Szeimies, J.M.Vernon, Chem.Ber. 98, 3992 (1965)
- 176 P.Schreiner, W.R.Vaughan, J.Org.Chem. 26, 1923 (1961)
- 177 F.R.Bunson, W.L.Savell, Chem.Rev. 46, 1 (1950)
- 178 G.Grundmann, in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Bd. X/3, 1965, S. 777
- 179 R.Huisgen, G.Szeimies, L.Möbius, Chem.Ber. 99, 475, 491 (1966)
- 180 K.Burger, Diplomarbeit Universität München, 1969
- 181 R.Huisgen, J.Sauer, H.J.Sturm, J.H.Markgraf, Chem.Ber. 93, 2106 (1960)
- 182 H.Behringer, K.Kohl, Chem.Ber. 89, 2648 (1956)
- 183 L.A.Lester, E.V.Crabtree, J.V.Lowe, M.J.Czieska, R.Evans, Tetrahedron Letters 33, 2885 (1965)
- 184 W.G.Finnegan, R.A.Henry, R.Loftquist, J.Am.Chem.Soc. 80, 3908 (1958)

- 135 S.S.Washburne, W.R.Peterson, Jr., J.Organomet.Chem. 21, 427 (1970)
- 186 W.R.Carpenter, J.Org.Chem. 27, 2085 (1962)
- 187 J.S.Mihinian, R.M.Herbst, J.Org.Chem. 15, 1082 (1950)
- 188 J.H.Nelson, D.L.Schmitt, R.A.Henry, D.W.Moore, H.B.Jonassen, Inorg.Chem. 9, 2678 (1970)
- 189 P.H.Kreutzer, Dissertation Universität München, 1972
- 190 J.P.Collman, M.Kubota, J.W.Hosking, J.Am.Chem.Soc. 89, 4809 (1967)
- 191 W.P.Fehlhammer, Dissertation Technische Hochschule München, 1968
- 192 W.Beck, K.Burger, W.P.Fehlhammer, Chem.Ber. 104, 1816 (1971)
- 193 I.Ugi, U.Fetzer, U.Eholzer, H.Knupfer, K.Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965)
- 194 K.Bartel, W.P.Fehlhammer, Angew.Chem. 86, 588 (1974)
- 195 K.Bartel, W.P.Fehlhammer, unveröffentlichte Ergebnisse
- 196 J.Chatt, R.L.Richards, G.H.D.Royston, J.Chem.Soc.Dalton 1973, 1433
- 197 R.L.Courtright, R.S.Drago, J.A.Nusz, M.S.Nozaari, Inorg.Chem. 12, 2809 (1973)
- 198 G.Schwarzenbach, Experientia, Suppl. 5, 162 (1956)
- 199 S.Ahrland, J.Chatt, N.Davies, Quart.Rev.Chem.Soc. 12, 265 (1958)
- 200 R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc. 85, 3533 (1963); J.Chem.Educ. 45, 581, 643 (1968)
- 201 R.Th.Myers, Inorg.Chem. 13, 2040 (1974)
- 202 R.S.Drago, J.Educ. 51, 300 (1974)
- 203 F.Fallon, R.M.Herbst, J.Org.Chem. 22, 933 (1957)
- 204 E.Oliveri-Mandala, B.Alagna, Gazz.chim.ital. 40, II, 441 (1910)
- 205 I.Ugi, Angew.Chem. 74, 9 (1962), et loc.cit.
- 206 I.Ugi, W.Betz, K.Offermann, Chem.Ber. 97, 3008 (1964)

- 207 F.Basolo, R.G.Pearson, Mechanism of Inorganic Reactions, Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney, 1967, S. 578
- 208 J.P.Candlin, K.A.Taylor, D.T.Thomson, Reactions of Transition Metal Complexes, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam-London-New York, 1968, S. 119
- 209 P.M.Treichel, W.J.Knebel, R.W.Hess, J.Am.Chem.Soc. 93, 5424 (1972)
- 210 W.Z.Heldt, Inorg.Chem. 2, 1048 (1963)
- 211 L.L.Garber, C.H.Brubaker, Jr., Inorg.Chem. 2, 1216 (1963); J.Am.Chem.Soc. 90, 309 (1968)
- 212 M.Ulrich, "Cycloaddition Reaktionen of Heterocumulenes", Academic Press, New York, 1967
- 213 L.A.P.Kane-Maguire, P.S.Sheridon, F.Basolo, R.G.Basolo, J. Am.Chem.Soc. 92, 5685 (1970)
- 214 B.C.Lome, J.W.McDonald, F.Basolo, R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc. 94, 3786 (1972)
- 215 R.Mason, G.A.Rusholme, W.Beck, H.Engelmann, K.Joos, B.Lindenberg, H.S.Smedal, Chem.Comm. 1971, 496
- 216 W.P.Fehlhammer, L.F.Dahl, J.Am.Chem.Soc. 94, 3377 (1972)
- 217 K.v.Werner, Dissertation Universität München, 1972
- 218 K.v.Werner, W.Beck, Chem.Ber. 105, 3209 (1972)
- 219 L.Busetto, A.Pallazi, R.Ros, Inorg.Chem. 9, 2792 (1970)
- 220 W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, R.S.Tobias, Inorg.Chim. Acta 2, 467 (1968)
- 221 R.F.Ziolo, A.P.Gaughan, Z.Dori, C.G.Pierpont, R.Eisenberg, J.Am.Chem.Soc. 92, 738 (1970); Inorg.Chem. 10, 1289 (1971)
- 222 F.Wagner, M.T.Mocella, M.J.D'Aniello, Jr., A.H.-J.Wang, E.K. Barefield, J.Am.Chem.Soc. 96, 2625 (1974)
- 223 Z.Dori, R.F.Ziolo, Chem.Rev. 73, 247 (1973)
- 224 F.Seel, J.Nógrádi, Z.anorg.allg.Chem. 264, 311 (1951)
- 225 F.Seel, Angew.Chem. 68, 272 (1956)
- 226 R.B.Jordan, A.M.Sargeson, H.Taube, Inorg.Chem. 5, 1091 (1966)

- 227 A.V.Ablov, V.G.Semina, Russ.J.Inorg.Chem. 10, 1083 (1965)
- 228 A.L.Crumbliss, P.L.Gaus, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 10, 485 (1974)
- 229 J.H.Espenson, R.Russel, Inorg.Chem. 13, 7 (1974)
- 230 W.Beck, W.P.Fehlhammer, MTP International Rev. of Science, Inorg.Chem.Ser. 1, Vol. 2, 253
- 231 F.J.Holsboer, W.Beck, Chem.Comm. 1970, 262
- 232 D.M.Duggan, D.N.Hendrickson, Inorg.Chem. 13, 2056 (1974)
- 233 A.V.Ablov, A.A.Popova, N.M. Samus, Zh.Neorg.Khim. 14, 994 (1969)
- 234 A.V.Ablov, A.A.Popova, N.M.Samus, Zh.Neorg.Khim. 16, 411 (1971)
- 235 J.L.Burmeister, Coord.Chem.Rev. 1, 205 (1966); 3, 225 (1968)
- 236 R.Jungst, G.Stucky, Inorg.Chem. 13, 2404 (1974)
- 237 T.Sasaki, F.Matsunaga, Bull.Chem.Soc.Jap. 42, 1308 (1969)
- 238 N.B.Egen, R.A.Krause, Inorg.Chem. 11, 1327 (1972)
- 239 W.Beck, Organometal.Chem.Rev. A 7, 159 (1971)
- 240 H.Rosenwasser, U.S.Dep.Comm. Ad 625 397; Chem.Abstr. 66, 77 883 (1967)
- 241 K.Schorpp, W.Beck, Chem.Ber. 107, 1371 (1974)
- 242 C.Neri, E.Perotti, Ger.Patent 2 061 537, 2 061 538; Chem.Abstr. 75, 77 038 z, 77 037 y (1971)
- 243 W.Beck, K.Schorpp, C.Oetker, Chem.Ber. 107, 1380 (1974)
- 244 W.Beck, W.Hieber, G.Neumair, Z.anorg.allg.Chem. 344, 285 (1966)
- 245 J.E.Enemark, R.H.Holm, Inorg.Chem. 3, 1516 (1964)
- 246 W.Beck, K.Schorpp, C.Oetker, R.Schlodder, H.S.Smedal, Chem. Ber. 106, 2144 (1973)
- 247 W.Beck, R.E.Nitzschmann, H.S.Smedal, J.Organomet.Chem. 8, 547 (1967)
- 248 D.Cummings, B.M.Higson, E.D.McKenzie, J.Chem.Soc.Dalton 1973, 414
- 249 J.P.Collman, J.N.Cawse, J.W.Kang, Inorg.Chem. 8, 2574 (1969)

- 250 K.N.Van Duong, C.Fontaine, C.Gianotti, A.Gaudemer, Tetrahedron Lett. 1971, 1187
- 251 J.Kwiatek, Catal.Rev. 1, 37 (1967)
- 252 M.D.Johnson, C.Mayle, Chem.Comm. 1969, 192
- 253 C.J.Cooksey, D.Dodd, G.Gatford, M.D.Johnson, G.J.Lewis, D.M.Titchmarsh, J.Chem.Soc.Perkin II, 1972, 655
- 254 J.V.Nef, Ann. 308, 326 (1899)
- 255 D.Cummins, E.D.McKenzie, A.Segnitz, J.Organomet.Chem. 87, C 19 (1975)
- 256 I.Ugi, U.Fetzer, U.Eholzer, H.Knupfer, K.Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965)
- 257 H.Bredereck, B.Fröhlich, K.Walz, Liebigs Ann.Chem. 686, 92 (1965)
- 258 E.Uhlemann, M.Plath, Z.anorg.allg.Chem. 402, 279 (1973) (et loc.cit.)
- 259 H.Diehl, C.C.Hach, Inorg.Syn. 3, 196 (1950)
- 260 P.Pfeiffer, E.Breith, E.Lübbe, T.Tsumaki, Ann. 503, 85 (1933)
- 261 P.Pfeiffer, J.prakt.Chem. 149, 217 (1937)
- 262 T.Tsumaki, Bull.Chem.Soc.Jap. 13, 252 (1938)
- 263 G.Costa, G.Mestroni, E.de Savorgnani, Inorg.Chim.Acta 3, 323 (1969)
- 264 A.E.Martell, R.L.Belford, M.Calvin, J.Inorg.Nucl.Chem. 5, 170 (1958)
- 265 R.J.Cozens, K.S.Murray, B.O.West, J.Organomet. Chem. 38, 391 (1972)

LEBENS LAUF

Am 11.März 1946 wurde ich als erster Sohn des selbständigen Großhandelskaufmanns Hans Kemmerich und seiner Ehefrau Franziska, geborene Keßler, in Duisburg geboren.

Nach vierjähriger Volksschulzeit in Mülheim/Ruhr besuchte ich von Ostern 1957 an neun Jahre das neusprachliche Steinbart-Gymnasium in Duisburg und bestand am 23.Februar 1966 das Abitur.

Mit dem Sommersemester 1966 begann ich an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn mein Chemiestudium. Nach drei Semestern wechselte ich zum Wintersemester 1967/68 an die Ludwig-Maximilians-Universität in München, wo ich am 3.Oktober 1968 die Diplomvorprüfung und am 8.Juli 1971 den mündlichen Teil der Diplomhauptprüfung bestand. Seit September 1971 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W.Beck am Institut für Anorganische Chemie der Universität München an meiner Diplomarbeit und seit Mai 1972 an meiner Dissertation. Vom 1.Juli 1972 war ich für ein Jahr als wissenschaftliche Hilfskraft angestellt, anschließend begann meine Tätigkeit als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten.

Mit meiner Frau Renate, geborene Mihatsch, bin ich seit dem 30.September 1968 verheiratet. Am 1.April 1974 wurde unser Sohn Jens geboren.

